Vytauto Didžiojo Universiteto Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai 1937

Mémoires de la Faculté des Sciences de l'Université Vytautas le Grand 1937

XI T.

3 sąsiuvinys

Chemijos skyrius

Section de Chimie

Redaktorius e. o. prof. **IG. KONČIUS**

Kaunas ◆ Kooperatinė „Raidės" spaustuvė Kaune ◆ 1937

Vytauto Didžiojo Universiteto Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai 1937

Mémoires de la Faculté des Sciences de l'Université Vytautas le Grand 1937

XI T.

3 sąsiuvinys

Chemijos skyrius

Section de Chemie

Redaktorius e. o. prof. **IG. KONČIUS**

Kaunas ◆ Kooperatinė „Raidės" spaustuvė Kaune ◆ **1937**

KAZYS DAUKŠAS

ŠARMINIŲ METALŲ OSMATAI

OSMIATES DE METAUX ALCALINS

1. Įvadas

Iš istorijos. Elementą osmį aptiko Tennant'as[1] 1803 m. Kai kuriuos jo junginius charakterizavo Vauquelin'as 1814 m. Iš Vauquelin'o darbų paaiškėjo, kad osmis duoda kelias junginių eiles, kuriose jis būna įvairaus valentingumo. Šiuo metu ya žinomi osmio junginiai[2], kuriuose metalas būna dvivalentis (OsO), trivalentis (Os_2O_3), keturiavalentis (OsO_2), šešiavalentis (K_2OsO_4) ir aštuoniavalentis (OsO_4).

Suminėtose junginių eilėse deguonies atomai pasižymi judrumu. Jie yra lengvai pakeičiami kitais atomais ir grupėmis. Ši savybė pasako, kad osmio junginiai turi būti nepaprastai įvairūs, skaitlingi ir verti chemiko dėmesio. Be paprastų junginių osmis, kaip ir kiti platinos grupės elementai, pasižymi palinkimu sudaryti dar ir kompleksinius junginius[3].

Lyginant literatūroje aprašytus osmio junginius su kitų jam gimininigų elementų junginiais, gaunasi įspūdis, kad osmio junginių tyrimas yra žymiai atsilikęs. Be to, tenka pabrėžti, kad paskelbtų darbų tarpe labai mažai randame sistematiškų tyrimų aprašymų. Paskelbtieji neskaitlingi darbai yra daugiausia pripuolami. Jie neapima kurio nors vieno junginių tipo, o tik paliečia atskirus individus ir neiškelia bendrų vienos rūšies junginių fizinių ir cheminių savybių. Paduodami faktai liečiantieji atskirus individus neretai vieni kitiems prieštarauja[4].

Toksai susistemintų ir patikrintų faktų trūkumas neleidžia lyginti osmio junginių su kitų jam gimininigų elementų panašiais junginiais. Tas išskiria osmį iš kitų tos grupės elementų tarpo ir kenkia junginių sistematikos sklandumui. Nepakankamo osmio junginių ištyrimo svarbiausia, kad ir nevienintėle priežastimi, be abejonės, reikia laikyt jo preparatu brangumą.

Osmio tetroksido charakteristika. Charakteringu, svarbiausiu ir seniausia žinomu osmio junginiu yra

osmio tetroksidas[5] — OsO_4. Jis gaunamas oksidinant palaidą elementą arba kurį nors žemesnio oksidacijos laipsnio junginį. Oksidintojais čia gali būti imami deguonis, azoto rūgštis, chromo rūgšties anhidridas ir kiti.

Osmio tetroksidas kambario temperatūroje yra kieta, linkusi sublimuotis, nepaprastai nuodinga medžiaga. Kietas osmio tetroksidas žinomas dviejose modifikacijose. Geltonoji, amorfinė lydosi prie 41°C ir yra mažai reaktinga. Baltoji, kristalinė lydosi prie 39,5°C ir pasižymi reaktingumu. Geltonoji modifikacija gaunasi kai sulydytas osmio tetroksidas aušomas sustingsta. Baltoji modifikacija gaunasi kai osmio tetroksidas iš garų būklės neskystėdamas tiesiog virsta kietu. Osmio tetroksidas esant atmosferos spaudimui verda prie 130—131°C. Kai iš osmio tetroksido gaminama kiti osmio junginiai visuomet stengiamasi turėti jo reaktingąją modifikaciją. To pasiekiama išlengvo aušinant įšildytus garus virš 130°C.

Osmio tetroksidas yra stiprus oksidintojas. Jis ardo organines medžiagas ir patsai virsta juodu osmio dioksidu:

$$OsO_4 \rightarrow OsO_2 + O_2.$$

Jo oksidinantis veikimas tuo nesibaigia, jei tik procesas vyksta oro deguonies įtakoje. Oro deguonis oksidina pasidariusį dioksidą iki tetroksido, kuris vėl skyla. Tuo būdu osmio tetroksido garai patekę, pavyzdžiui, į kvėpavimo organus ardo juos gan ilgą laiką. Tai yra dar viena priežastis dėl kurios vengiama dirbti su osmio junginiais.

Osmio dioksido savybė oksidintis oro deguonies įtakoje yra bendra visiems osmio junginiams neišskiriant nei paties palaido elemento.

Osmio tetroksidas sunkiai tirpsta vandenyje, bet lengvai šarmų tirpaluose. Jo tirpalas vandenyje yra neutralus, nepraleidžia elektros srovės ir beveik neturi spalvos. Tirpalai šarmuose yra intensyvios raudonos spalvos.

Čugajev'as ir vėliau kiti tyrinėtojai atkreipė dėmesį į osmio tetroksido savybę lengvai tirpti šarmuose ir pagamino jo junginių su šarmais[6], kaip pav. $OsO_4 . 2KOH$, $OsO_4 . RbOH$, $2OsO_4 . CsOH$ ir kitų. Šie Čugajev'o pagaminti junginiai, vadinami osmenatai, yra svarbiu įrodymu, kad osmio tetroksidas kaip ir dauguma kitų elementų aukštesnių oksidų yra rūgštiškos prigimties medžiaga. Sugebėjimas prijungti šarmus pasako,

kad osmio tetroksidas yra koordinaciniai nesotus junginys. Ši pažiūra prieštarauja anksčiau vyravusiai Verner'io pažiūrai[7]. Osmio tetroksido nesotumu Hofmann'as[6] sėkmingai aiškina net jo katalitinį veikimą.

Redukuojamas osmio tetroksidas, pareinant nuo aplinkos, virsta įvairiais žemesnio oksidacijos laipsnio junginiais. Osmio tetroksidą, ištirpintą kalio šarmų tirpale, veikiant silpnais reduktoriais (kaip alkoholis), pasigamina šešiavalenčio osmio rūgšties kalio druska — $K_2OsO_4 . 2H_2O$, taip vadinamas kalio osmatas.

K a l i o o s m a t a s. Iš visų šešiavalenčio osmio junginių kalio osmatas yra seniausia žinomas ir palyginti geriausia ištirtas. Atatinkama natrio druska[3] — Na_2OsO_4 literatūroje yra minima, bet jos tyrimo jokių duomenų surasti nepavyko. Kitų šarminių metalų osmatai literatūroje neminimi.

Kalio osmatą pirmas pagamino Fremy[4] 1844 mt. virindamas osmio tetroksido tirpalą kalio šarmuose:

$$OsO_4+KOH \rightarrow K_2OsO_4.$$

Fremy taip pat surado, kad kalio osmatas gaunasi redukuojant alkoholiu ar kalio nitritu šarminį osmio tetroksido tirpalą:

$$OsO_4+2KOH+C_2H_5OH = K_2OsO_4+CH_3 . CHO+2H_2O$$
$$OsO_4+2KOH+KNO_2 = K_2OsO_4+KNO_3+2H_2O.$$

Pagal Fremy kalio osmatas yra rausvos, pagal Claus'ą violetinės spalvos. Wöhler'is tvirtina, kad kalio osmato spalva priklauso nuo jo gaminimo būdo, tiksliau sakant, nuo kristalų didumo. Kalio osmatas kristalinasi su dviem vandens molekulom. Kristalai kūbinės sistemos. Tirpsta vandenyje duodamas nepastovų tirpalą. Šildomas azoto atmosferoje iki raudonos kaitros praranda kristalizacinį vandenį, bet po to dar tirpsta vandenyje virsdamas buvusiu hidratu — $K_2OsO_4 . 2H_2O$. Ore šildoma druska sugeria deguonį ir atpalaiduoja osmio tetroksidą:

$$K_2OsO_4+O_2 \rightarrow OsO_4.$$

Drėgname ore šis procesas vyksta jau ir kambario temperatūroje.

Pagal Ruff'ą[9] druska, laikoma ant konc. sieros rūgšties, nepraranda kristalizacinio vandens. Vandeninis tirpalas dėl vykstančio hidrolizio turi šarminę reakciją:

$$K_2OsO_4 . +2H . OH \rightleftarrows 2KOH + H_2OsO_4.$$

Rūgštys skatina hidrolizį, šarmai jį sulaiko.

Moraht'as ir Wischin'as[10]) pasinaudodami šia kalio osmato savybe bandė pagaminti palaidą osmio rūgštį — H_2OsO_4.

Jie šildė praskiestą kalio osmato tirpalą ir surinkę iškritusias nuosėdas manė esant jas osmio rūgštimi. Jų paduodami analizo daviniai labai gerai atatinka tariamą osmio rūgšties sudėtį.

Ruff'as ir Bornemann'as[9] pakartojo Moraht'o darbą ir nustatė, kad tai nėra osmio rūgštis, bet hidratuotas osmio dioksidas — $OsO_2 . 2H_2O$. Moraht'o metodu pagamintoje medžiagoje osmis yra keturia, — bet ne šešiavalentis (Moraht'as osmio valentingumą nenustatinėjo). Tuo būdu Moraht'o ir Wischin'o tariamai pagamintos osmio rūgšties egzistavimo įrodymas buvo sugriautas.

Kadangi kalio osmate kristalizacinis vanduo — $2H_2O$ yra palyginti stipriai prijungtas, nes atskyla tik aukštesnėje temperatūroje, tai Verner'is[7] jį laikė konstituciniu ir pasiūlė kalio osmatui orto formulą — $K_2H_4OsO_6$ arba $K_2O_2(OH)_4Os$. Orto forma atrodo galima dar ir todėl, kad yra žinomi kalio osmato izomorfiniai mišiniai su kalio teluratu[11]. Kalio teluratui — $K_2TeO_4 . 2H_2O$ gali būti priskiriama orto formą — $K_2H_4TeO_6$, nes yra žinoma ir orto telurio rūgšties junginių[12], kaip pav., $Te(OCH_3)_6$. Osmio rūgšties orto junginių nėra žinoma.

Kurią formą (orto ar meta) skirti kalio osmatui klausimas ir dabar nėra išspręstas ir literatūroje daugiau diskusijų šiuo klausimu surasti nepavyko.

Kalio osmatas yra svarbus tuo, kad kiekvienam dirbančiam osmio junginių srityj nuolatos tenka su juo susidurti osmio regeneravimo metu. Dėl preparatų brangumo visos osmio junginių liekanos kuo rūpestingiausia renkamos ir iš jų regeneruojamas osmis. Regeneravimas remiasi reakcija, kuria visi osmio junginiai ir patsai metalinis osmis paverčiami osmio tet-

roksido ir kalio osmato mišiniu. To pasekiama lydant su kalio nitratu ir kalio hidroksidu[9]:

$$Os+KOH+KNO_3 \rightarrow OsO_4+K_2OsO_4+KNO_2+H_2O.$$

Sulydyta masė ištirpinama vandenyje. Osmio tetroksidas redukuojamas alkoholiu. Tuo būdu kiekybiniai osmis paverčiamas kalio osmatu. Taip gautas kalio osmatas nebūna grynas. Norint gauti grynų osmio preparatų jis oksidinamas chromo rūgšties anhidridu — CrO_3 konc. sieros rūgšties tirpale:

$$3K_2OsO_4+2CrO_3+3H_2SO_4 = 3OsO_4+Cr_2O_3+3K_2SO_4+3H_2O.$$

Pasigaminęs osmio tetroksidas sublimuojamas deguonies srovėje ir taip gaunama chemiškai gryna osmio tetroksido baltoji modifikacija, iš kurios lengvai pagaminami visi kiti osmio junginiai.

Darbo tikslas. Patsai kalio osmatas nėra dar pakankamai ištirtas, o apie kitus šarminių metalų osmatus taip kaip ir nieko nežinoma. Todėl šiame darbe užsibrėžta pagaminti šarminių metalų osmatus, nustatyti jų sudėtį, svarbesnias jiems charakteringas savybes ir surasti atatinkančias formulas. Visa tai stengtasi atlikti stebint junginių savybes įvairiose apystovose ir galimai plačiau panaudojant analizo metodus.

2. Metodinė dalis

A. Vartotos medžiagos.

Osmatams gaminti pagrindinė medžiaga vartota „Merk'o" preparatas „Osmiumsäure" (osmio tetroksidas) arba regeneruojant osmio junginių liekanas gaunama baltoji jo modifikacija. „Merk'o" preparatas buvo sublimuojamas deguonies srovėje prie 120°C.

Regeneravimui skiriamos liekanos, dažniausiai būdavo mišinys metalinio osmio, osmio dioksido ir įvairių osmatų. Regeneruota Ruff'o[9] metodu.

Ličio, natrio ir kalio šarmų preparatai imti „Kahlbaum'o pro analysi".

Rubidžio ir cezio hidroksidai gaminti iš perkamų chloridų arba nitratų. Atatinkamo chlorido (nitrato) tirpalas platinos lėkštėje išgarintas su sieros rūgšties pertekliumi ir po to kaitintas:

$$RbCl + H_2SO_4 = RbHSO_4{}^{13} + HCl.$$

Sausas hidrosulfatas ištirpintas vandenyje ir pridėta bario hidroksido tirpalo:

$$CsHSO_4 + Ba(OH)_2 = CsOH{}^{14} + BaSO_4 + H_2O.$$

Praskiestas šarmų tirpalas buvo perfiltruojamas ir sukoncentruojamas vakuumo eksikatoriuje su kietu kalio arba natrio hidroksidu.

Osmio tetroksidui destiliuoti reikalingas deguonis imtas iš balono ir valytas koncentruotu kalio hidroksido tirpalu.

Analizams vartotas vandenilis gamintas iš „pro analysi" druskos rūgšties ir cinko Kipp'o inde.

Azotas imtas iš balono ir valytas šarminiu piro-galolo tirpalu[15].

Anglies dioksidas imtas iš balono arba gamintas veikiant marmurą druskos rūgštimi.

Titravimui vartoti druskos rūgšties, jodo ir tiosulfato tirpalai buvo pagaminti žinomais analizinėje chemijoje metodais[16].

Visi kiti šiame darbe vartoti reagentai buvo „Kahlbaum'o pro analysi" preparatai.

B. Osmatų gaminimas.

Normalūs osmatai. Osmatai gaminti redukuojant alkoholiu atatinkamus šarminius osmatų tirpalus. Osmenatai gaminti destiliuojant osmio tetroksidą į šarmų tirpalus[5]. Pritrintu kamščiu ir prie jo prilydytais vamzdeliais kolbon dėta reikalingas osmio tetroksido arba kalio osmato, chromo rūgšties anhidrido ir konc. sieros rūgšties kiekis.

Kolba įdėta asbesto dėžėn, kurios temperatūra buvo palaikoma prie 120°C. Persublimavus visą osmio tetroksidą į šarmų tirpalą pastarasis atšaldytas ir redukuotas alkoholiu. Iškritusios ir nusistovėjusios osmato nuosėdos nufiltruotos per stiklinį filtrą ir plautos 50% alkoholiu, grynu alkoholiu ir eteriu. 50% alkoholiu buvo plaunama tol, kol nutekantis filtras neberodė su lakmusu šarminės reakcijos. Aprašytu būdu pagaminti ličio, natrio, kalio ir rubidžio osmatai.

Cezio osmatas pagamintas iš hidro druskos. Hidro osmatas tirpintas cezio šarmų tirpale. Pasigaminęs normalus osmatas (tirpale) buvo išskiriamas alkoholiu (1:1) ir perplaunamas tokiu pat būdu, kaip kiti osmatai.

Hidro osmatai. Hidro druskos gamintos skaldant normalius osmatus vandens garais arba redukuojant alkoholiu praskiestus, šarminius osmatų tirpalus. Pirmuoju būdu gaminti ličio, natrio ir kalio junginiai, o antruoju rubidžio ir cezio.

Skaldant osmatus vandens garais jie buvo laikomi eksikatoriuje su tokios koncentracijos sieros rūgšties tirpalu, kad esant kambario temperatūrai vandens garų spaudimas būtų 5—10 mm. tarpe. Skaldoma druska paskirstyta plonu sluogsniu platinos lėkštėje arba „Jenos" stiklo kristalizatoriuje ir laikyta eksikatoriuje iki pastovaus svorio. Atskilusieji iš osmato šar-

mai buvo išplaunami vandeniu, alkoholiu ir eteriu taip pat, kaip ir gaminant normalius osmatus.

Gaminant hidro druskas iš osmenatų, pastarųjų praskiesti tirpalai redukuoti alkoholiu tokiu pat būdu, kaip normalius osmatus gaminant. Išsiskyrusios ir nusistovėjusios druskos nufiltruotos ir perplautos vandeniu, alkoholiu ir eteriu.

Piro osmatai. Visos piro druskos gamintos džiovinant atatinkamus hidro junginius. Džiovinta eksikatoriuje, fosforo pentoksidu, sumažintame iki 0,5—1,5 mm. spaudime, kambario temperatūroje iki pastovaus svorio.

C. Osmatų džiovinimas.

Gaminant osmatus su įvairiu kristalizacinio vandens kiekiu, medžiagos džiovintos fosforo pentoksidu, sumažintame spaudime, kambario temperatūroje. Tuo tikslu smulkiai sutrintos medžiagos 0,5—1,0 g dėta nestoru sluogsniu į kristalizatorių ir laikyta eksikatoriuje iki pastovaus svorio. Iš eksikatoriaus evakuota oras iki 0,5—1,5 mm. gyvsidabrio stulpelio spaudimo.

Tiriant druskų patvarumo priklausomybę nuo temperatūros jos laikytos azoto atmosferoje prie įvairių temperatūrų iki pastovaus svorio. Nuo kambario temperatūros iki 90°C naudotasi elektros šildomu vandens termostatu[18]. Aukštesnėms temperatūroms gauti naudotasi elektriška džiovinimo spinta.

Ir pirmuoju ir antruoju atveju smulkiai sutrinta džiovinamoji medžiaga talpinta į mažą sveriamąjį stiklelį, kuris įdėtas į didesnį kamščiu uždarytą stiklinį indą. Kamštyje įstatytas termometras ir du stikliniai vamzdeliai azotui įleisti ir jam išeiti.

Jei medžiaga laikyta sauso azoto atmosferoje, tai azotas buvo valomas šarminiu pirogalolo tirpalu ir išdžiovinamas sausu kalcio chloridu. Džiovinant tam tikro drėgnumo azote, jis buvo valomas šarminiu pirogalolo tirpalu ir džiovinamas tam tikros koncentracijos sieros rūgštimi. Džiovinimo metu azotas leistas vieno-dviejų burbuliukų greitumu kas dvi sekundi.

D. Analizo metodai.

Osmio nustatymas. Literatūroje aprašytų osmiui nustatyti metodų žinoma keletas. Svorio metodai yra mažiau ar daugiau bendri visiems osmio junginiams ir remiasi tuo, kad kaitinant osmio junginius vandenilio atmosferoje išsiskiria palaidas osmis, kuris ir pasveriamas. Tūrio metodas remiasi osmio tetroksido savybe oksidinti kalio jodidą. Išsiskyręs palaidas jodas nutitruojamas natrio tiosulfatu. Nustatant osmį tūrio metodu pirmiausia reikia tiriamąjį osmio junginį paversti tetroksidu, kurį jau galima nutitruoti. Todėl tūrio metodas, bendrai imant, yra patogus tik aštuoniavalenčio osmio junginiams, ypač osmio tetroksidui analizuoti. Visuose kituose junginiuose osmis paprastai nustatomas svorio metodais.

Moraht'as ir Wischin'as[10] nustatinėjo osmį redukuodami sausą kalio osmatą vandeniliu raudonoj kaitroj. Tuo tikslu analizuojamoji medžiaga talpinama platinos laivelin, kuris įdedamas stiklo vamzdin. Leidžiant vamzdin vandenilį ir kaitinant — osmatas skyla. Laivelyje lieka kalio šarmai ir didžioji dalis metalinio osmio. Nedidelė osmio dalis išlekia kaip osmio tetroksidas, kuris sulaikomas vamzdin įdėta, pasverta, redukuota vario spirale. Varis redukuoja osmio tetroksidą ir išskiria palaidą osmį. Redukcijai pasibaigus platinos laivelis apipilamas vandeniu ir osmis surenkamas asbesto filtre, kuris kartu su vario spirale išdžiovinamas vandenilio ar anglies dioksido atmosferoje ir pasveriamas.

Wintrebert'as[19] rekomenduoja nustatinėjant osmį, sumaišyti osmatą su natrio ar kalio karbonatu ir kaitinti vandenilio srovėje. Jo tvirtinimu iš taip redukuojamo osmato osmio tetroksidas nelekia. Wintrebert'as metodo smulkmenų nepaduoda.

Leidie ir Quennessen'as[20] nustatinėjo osmį natrio osmate redukuodami jo šarminį tirpalą aliuminiu. Anot jų tuo būdu osmis kiekybiniai redukuojasi iki metalo, kurį tereikia nufiltruoti ir perplauti praskiesta sieros rūgštimi, kad atsipalaiduotų nuo natrio aliuminato.

Paal'is ir Amberger'is[21] nustatė, kad Leidie ir Quennessen'o metodas neduoda patenkinamų rezultatų ir jie nustatinėjo osmį redukuodami osmatų tirpalus alkoholiu. Išsiskyrusį osmio dioksidą nufiltravo ir jį redukuodavo vandeniliu Moraht'o ir Wischin'o[10] metodu.

Ruff'as ir Bornemann'as[9] nustatinėjo osmį kalio osmate tūrio metodu. Jie oksidino osmatą chromo rūgšties anhidridu. Pasigaminusį osmio tetroksidą destiliuodavo deguonies srovėje į šarmų tirpalą, kame ir nutitruodavo osmį žemiau aprašytu Klobbie metodu.

Šiame darbe osmis nustatinėta Wintrebert'o pasiūlytu svorio metodu: smulkiai sutrinta (0,1—0,2 g) analizuojamoji medžiaga platinos laivelyje sumaišyta su bevandeniu natrio ar kalio karbonatu santykyje 1:4 ir prie silpnai raudonos kaitros stiklo vamzdyje redukuota vandeniliu. Redukavimo reakciją išreiškia lygtis:

$$Me_2OsO_4 + 3H_2 = Os + 2MeOH + 2H_2O.$$

Osmis pilnai redukuojasi laike 20—30 minučių. Kad įsitikinti ar kaitinimo metu nelekia osmio tetroksido, už vamzdžio buvo statomas indas su konc. kalio hidroksido tirpalu. Redukavimą pabaigus šarmuose tikrintas (kokybiniai) osmio tetroksido buvimas.

Laiveliui ataušus karbonatai ištirpinti vandenyje. Osmis surinktas stikliniame filtre ir džiovintas anglies dioksido atmosferoje (aliuminio bloke) prie 105—110° iki pastovaus svorio.

Osmio valentingumo nustatymas. Osmio valentingumą kalio osmate yra nustatę Ruff'as ir Bornemann'as[9] titruodami kalio permanganato tirpalu. Iš jų darbo aprašymo seka, kad jie šildydami pašarmintą osmato tirpalą jį suardydavo. Po to neutralizuodavo sieros rūgštimi ir titruodavo osmį kalio permanganatu. Kalio permanganatas šešiavalentį osmį paverčia aštuoniavalenčiu. Žinant osmio kiekį osmate ir žinant kiekį suvartoto kalio permanganato apskaitomas osmio valentingumas. Ruff'o ir Bornemann'o gautieji duomenys paduoti 1-je lentelėje.

$K_2OsO_4 . 2H_2O$ paimta g.	$\frac{N}{10}$ $KMnO_4$ suvartota cm^3.	$\frac{N}{10}$ $KMnO_4$ apskaityta cm^3.	Os valent.
0,2782	14,97	15,06	6,01
0,2560	13,6	13,88	6.04

1 lent.

*) Valentingumo duomenys autoriaus apskaityti.

Šis metodas tinka tik tirpiems junginiams, be to, yra ilgas ir todėl nevisada patogus.

Šiame darbe osmio valentingumas nustatinėta kiek pakeistu Klobbie[22] metodu, kuriuo naudojamasi nustatant osmio kiekį jo tetrokside. Metodo esmė tame, kad sieros rūgštimi parūgštintas osmio tetroksido tirpalas oksidina kalio jodidą (tiksliau HJ) ir išskiria palaido jodo:

$$OsO_4 + 4KJ + 4H_2SO_4 = OsO_2 + 4KHSO_4 + 2H_2O + 2J_2.$$

Išskirtas jodas nutitruojamas natrio tiosulfatu.

Kai tik sumaišomi kalio jodido ir parūgštinto osmio tetroksido tirpalai, tuoj atsiranda intensyvi žalia spalva, kuri netrūkus pereina į nešvariai mėlyną. Tuo pačiu laiku pradeda iškristi juodų osmio dioksido nuosėdų. Jei vietoj sieros rūgšties parūgštinti druskos rūgštimi, tai žalia tirpalo spalvo išnyksta tik kelioms valandoms praslinkus ir tik po to pasirodo nuosėdų.

Vartojant druskos rūgštį kalio jodido oksidacijos reakciją galima turbūt taip išreikšti:

$$OsO_4 + 4KJ + 8HCl = OsCl_4 + 2J_2 + 4KCl + 4H_2O.$$

Čia osmis virsta tetrachloridu (arba ir OsJ_4) ir tik turbūt vėliau vykstant hidroliziui pasidaro juodo osmio dioksido:

$$OsCl_4 + 2H_2O = OsO_2 + 4HCl.$$

Nes ir tuoj titruojant ir iškritus nuosėdoms nutitruojamas jodo kiekis pasilieka tas pats.

Šiuo metodu ir nustatinėtas osmio valentingumas pirma išbandžius jį žinomam kalio osmatui. Bandymui paimtame kalio osmate nustatytas osmio kiekis svorio metodu ir lygiagrečiai titruota išskirtas jodas (Klobbie metodu).

Titruojant osmatus Klobbie metodu, kalio jodido oksidacija ir jodo atsipalaidavimas vyksta, matomai, tokiu pat būdu, kaip ir osmio tetroksidą titruojant. Pasidaręs osmio tetrachloridas arba tetrajodidas yra intensyvios žalios spalvos, todėl sėkmingai galima titruoti tik labai praskiestus osmato tirpalus, kad sumažinti indikatoriaus (krakmolas) mėlyno nusidažymo maskavimą. Analizuojamos medžiagos titravimui imta 0,04—

0,1 g ir tirpinta 50 cm^3. $\frac{N}{1}$ druskos rūgšties. Pridėjus 2 g vandenyje ištirpinto kalio jodido, tirpalas praskiestas iki 200 cm^3. Išsiskyręs jodas nutitruotas $\frac{N}{50}$ natrio tiosulfato tirpalu. Indikatoriumi dažniausia vartotas krakmolo kleisteris.

Mėginta krakmolo kleisteris pakeisti chloroformu[23]. Chloroformo imta 2—3 cm^3 ir titruota nepraskiesti tirpalai, kol išnyksta violetinė jodo spalva chloroforme. Titravimas vartojant chloroformą davė tuos pačius duomenis, kaip ir su krakmolu.

Kalio osmato titravimo bandymo duomenys paduoti 2-je lentelėje.

Svorio metodu.			Tūrio metodu.			
$K_2OsO_4.2H_2O$ paimta g.	Nustatyta Os		$K_2OsO_4.2H_2O$ paimta g.	$\frac{N}{50}Na_2S_2O_3$ cm^3.		Os valent.
	g.	%		suvartota	apskaityta	
0,2034	0,1054	51,81	0,0632	17,0	17,09	5,99
0,1828	0,0948	51,85	0,0581	15,25	15,71	5,94
0,1543	0,0799	51,77	0,0973	26,7	26,31	6,03
0,2287	0,1183	51,72	0,0694	19,15	18,77	6,04
0,1103	0,0571	51,76	0,0427	11,25	11,55	5,95
			0,0648	17,25	17,52	5,97
			0,1112	29,15	30,07	5,94
Vidurkis		51,78				5,98

2 lent.

Lyginant 1-je lentelėje paduotus Ruff'o ir Bernemann'o duomenis gautus titruojant kalio permanganatu su šioje (2-je) lentelėje paduotais duomenimis gautais titruojant Klobbie metodu matosi, kad abu metodu vienodai tinka osmio valentingumui nustatyti. Bet taip pat tenka pažymėti, kad abu šie metodai, galima sakyti, vienodai netinka osmio kiekiui nustatyti dėl, palyginti, permažo jų tikslumo.

Turint galvoje 1-je ir 2-je lentelėse paduotus titravimo duomenis matosi, kad osmis kalio osmate titruojamas Klobbie metodu yra diekvivalentingas. Kalio jodido oksidinimo reakciją galima išreikšti lygtimi:

$$K_2OsO_4 + 2KJ + 8HCl = OsCl_4 + 4KCl + 4H_2O + J_2.$$

Vandens nustatymas. Vandens kiekis nustatinėtas organiniame elementariniame analize žinomu tik kiek modifikuotu Denstädt'o metodu. Moraht'as ir Wischin'as[10] tuo metodu nustatinėjo vandenį kalio osmate.

Sunkiai lydomo stiklo vamzdin įdėta redukuota vario dešrelė ir kaitinant leistas sausas anglies dioksidas, kad pilnai išvaryti drėgmę. 0,2—0,3 g analizuojamos medžiagos pasvertos platinos laivelyje buvo įdedama į kairiąją ataušintą vamzdžio dalį. Vario dešrelė buvo paliekama raudonai įkaitinta. Dešinysis vamzdžio galas buvo uždaromas pasvertu U pavidalo kalcio chlorido vamzdeliu prisotintu ir pripildytu anglies dioksidu.

Leidžiant nestiprią anglies dioksido srovę platinos laivelis atsargiai įšildytas ir vėliau 30 min. kaitintas prie silpnai raudonos kaitros:

$$2Me_2OsO_4.XH_2O+2CO_2 = OsO_2+OsO_4+2Me_2CO_3+2X.H_2O.$$

Lekiantį osmio tetroksidą redukuoja įkaitinta vario dešrelė:

$$OsO_4+4Cu = Os+4CuO.$$

Palaidas osmis nusėda vario paviršiuje. Tuo būdu į kalcio chlorido vamzdelį gali patekti tik anglies dioksidas ir vandens garai.

Vamzdžiui ataušus dar 30 min. buvo leidžiamas anglies dioksidas. Po to, kalcio chlorido vamzdelis su sugertu vandeniu pasvertas. Likusios platinos laivelyje osmato liekanos (OsO_2+ +Me_2CO_3) buvo suvartojamos šarminiam metalui nustatyti.

Šarminių metalų nustatymas. Moraht'o ir Wischin'o[10] paskelbto darbo aprašyme yra paminėta, kad jie kalio osmate nustatinėjo kalį išskyrę jį kaip sulfatą. Paties metodo aprašymo jie nepaduoda.

Šiame darbe šarminiai metalai nustatinėta tūrio arba svorio metodu. Tūrio metodu naudotasi nustatant litį, natrį ir kalį, o svorio — rubidį ir cezį. Ir vienu ir antru metodu dirbant pirma osmatai suardyti kaitinant vandenilio srovėje. Tuo tikslu 0,2—0,3 g analizuojamos medžiagos pasverta platinos laivelyje, arba imta osmatas (tiksliau, jo liekanos) vartotas

vandens nustatymui. Laivelis įdėtas sunkiai lydomo stiklo vamzdin ir prie silpnai raudonos kaitros redukuota vandeniliu:

$$Me_2OsO_4 \cdot XH_2O + 3H_2 = Os + 2MeOH + (X+2)H_2O.$$

Redukcijai pasibaigus laivelio turinys ištirpintas vandenyje ir šarmai nutitruoti $\frac{N}{10}$ druskos rūgštimi.

Nustatant metalus svorio metodu šarmų tirpalas buvo parūgštinamas druskos rūgštimi. Osmio nuosėdos atskirtos filtravimu. Filtratas (platinos lėkštėje) sausai išgarintas. Likusis chloridas silpnai kaitintas[24] iki pastovaus svorio.

3. Darbo duomenys

A. Ličio osmatas.

Tetrahidratas. Literatūroje aprašytas kalio osmato gaminimas[9] iš kalio hidroksido ir osmio tetroksido leidžia manyti, kad ličio, kaip ir kitų šarminų metalų osmatai galima analogingai pagaminti, nes visi šarminių metalų junginiai turi daug panašių savybių.

Ličio osmatas gamintas iš osmio tetroksido ir ličio hidroksido. Osmio tetroksidas sublimuotas į ličio hidroksido tirpalą. Į gautąjį raudonos spalvos ataušintą ličio osmenato tirpalą, pridėjus antrą tiek alkoholio iškrito rausvai gelsvos spalvos milteliai. Tirpalas liko silpnai violetinės spalvos. Nufiltruota medžiaga plauta 50% alkoholiu, grynu alkoholiu ir eteriu.

Iš 1 g osmio tetroksido buvo gaunama 1—1,1 g suminėtos medžiagos. Didžiausias našumas gautas imant osmio tetroksidą, ličio hidroksidą ir vandenį svorio dalių santykyje 2:1:20.

Pagaminta medžiaga buvo rausvai gelsvos spalvos smulkūs, amorfiniai milteliai. Laikoma ore ėmė kvepėti osmio tetroksidu ir tapo pradžioj geltonos, vėliau pilkos ir pagaliau juodos spalvos. Ore laikyta 24 valandas. Laikoma eksikatoriuje su kalcio chloridu arba su konc. sieros rūgštimi prarado dalį svorio, tapo geltona, bet osmio tetroksido neišskyrė. Kaitinama azoto atmosferoje virto osmio tetroksidu, osmio dioksidu ir ličio hidroksidu. Suminėti ardymosi produktai patikrinti kokybiniai.

Lengvai tirpo vandenyje. Tirpalas turėjo silpną violetinę spalvą ir šarminę reakciją. Vandeninis tirpalas buvo nepatvarus. Kambario temperatūroje po 1—2 valandų, o šildant tuojaus iškrito gelsvai rudų nuosėdų, kurios lengvai tirpo praskiestame $\left(\frac{N}{1}\right)$ ličio hidroksido tirpale.

Osmis			Litis			Vanduo			Osmio valentingumas			
Pasverta medžiag. g.	Nustatyta Os		Pasverta medžiagos g.	$\frac{N}{10}HCl$ cm^3. suvartota	Li %	Pasverta medžiag. g.	Nustatyta H_2O		Pasverta medžiag. g.	$\frac{N}{50}Na_2S_2O_3$ cm^3.		Valentingumas
	g.	%					g.	%		suv.	apskr.	
0,1427	0,0801	56,13	0,3560	21,25	4,14	0,3560	0,0746	20,96	0,0561	15,25	16,42	5,86
0,1038	0,0581	55,97	0,3015	17,70	4,07	0,2839	0,0599	21,10	0,0732	21,00	21,42	5,96
0,2112	0,1184	56,06	0,3024	18,0	4,13	0,3015	0,0628	20,83	0,0458	12,65	13,40	5,89
0,1560	0,0874	56,02	0,2643	15,45	4,05				0,0927	26,20	27,13	5,93
			0,3122	18,70	4,15							
Vidurkis		56,04			4,11			20,96				5,91
Apskaityta iš formulos $Li_2OsO_4.4H_2O$		56,09			4,07			21,10				6
Sirtumas tarp apskaityto ir nustatyto		—0,05			+0,04			—0,14				—0,09

Medžiagos tirpale $\frac{N}{1}$ ličio šarmuose izoliuotame nuo oro laike dviejų savaičių jokių pasikeitimo žymių nepastebėta. Toksai tirpalas laikomas ore iš lėto nusidažo raudonai ir įgyja osmenato tirpalo savybių. Į vandeninį tirpalą pridėjus alkoholio (1:1) iškrinta gelsvai rudų nuosėdų, kurios tik dalinai tirpsta vandenyje ir visiškai tirpsta šarmų tirpale. Į medžiagos tirpalą prask. ličio šarmuose pridėjus alkoholio (1:1) iškrinta rausvai rudos nuosėdos tirpstančios vandenyje. Iš to seka, kad iš vandens tirpalo išskiriama medžiaga skyla, o iš šarmų tirpalo neskyla.

Šviežiai pagamintoje medžiagoje nustatytas osmis, litis, vanduo ir osmio valentingumas. Analizo duomenys paduoti 3-je lentelėje.

Iš paduotų duomenų matosi, kad pagamintoji medžiaga buvo ličio osmato tetrahidratas — $Li_2OsO_4 . 4H_2O$. Iš to seka, kad analizuotos medžiagos pagaminimo reakciją galima išreikšti sekančia lygtimi:

$$OsO_4 + 2LiOH + C_2H_5OH + 2H_2O = Li_2OsO_4 . 4H_2O + CH_3.CHO.$$

Norint pagaminti kristalinį terahidratą mėginta iš lėto išskirti jis iš tirpalo. Tuo tikslu koncentruotas tetrahidrato tirpalas, pašarmintas ličio hidroksidu, iš lėto garintas vakuumo eksikatoriuje. Pasidarė smulkių kristalinių nuosėdų. Nuosėdos nufiltruotos, perplautos 50% alkoholiu, grynu alkoholiu ir eteriu. Rausvos spalvos kristalai pro mikroskopą atrodė rombinių plokštelių pavidalo. Visos kitos jų savybės buvo tokios pat, kaip aprašyto tetrahidrato.

Pagamintuose kristaluose nustatytas osmis. Analizo duomenys paduoti 4-je lentelėje.

Pasverta medžiag. g.	Nustatyta		Apskaityta iš formulos $Li_2OsO_4 . 4H_2O$ Os %
	Os g.	Os %	
0,0713	0,0399	55,96	56,09
0,0542	0,0304	56,09	

4 lent.

Iš nustatyto osmio kiekio ir iš kokybinių stebėjimų matosi, kad pagamintieji kristalai turi tą pačią sudėtį, kaip aukščiau aprašytas, amorfinis tetrahidratas. Iš to seka, kad iš tirpalo greit skiriantis tetrahidrato nuosėdoms, jos būna amorfinės, o kai skiriasi iš lėto, tai kristalinės. Gali būti, kad ir atrodantis amorfiniu tetrahidratas yra kristalinis, bet dėl kristalų smulkumo jų pamatyti nepavyko.

Dihidratas. Džiovinamas ličio osmato terahidratas praranda dalį svorio ir pakeičia spalvą. Šiam reiškiniui ištirti tetrahidratas laikytas eksikatoriuje su fosforo pentoksidu, kambario temperatūroje iki pastovaus svorio. Džiovinamoji medžiaga smulkiai sutrinta ir plonu sluogsniu paskirstyta kristalizatoriuje. Iš eksikatoriaus evakuotas oras iki 0,5—1,5 mm spaudimo. Bandymo duomenys paduoti 5-je lentelėje.

Bandymas	I		II		III		Svorio sumaž. vidurkis %
Džiov. laikas val.	Medžiag. svoris g.	Svorio sumž. %	Medžiag. svoris g.	Svorio sumaž. %	Medžiag. svoris g.	Svorio sumaž. %	
	0,6320		*0,5008*		*0,7234*		
21±0,3	0,6149	2,70	0,4877	2,61	0,7042	2,65	2,65
48±0,2	0,6003	5,01	0,4757	5,01	0,6871	5,01	5,01
72±0,3	0,5902	6,61	0,4681	6,32	0,6758	6,58	6,50
93±0,1	0,5845	7,51	0,4632	7,50	—	—	7,50
120±0,5	—	—	—	—	0,6627	8,39	8,39
165±0,1	0,5720	9,49	0,4532	9,50	0,6547	9,49	9,49
192±0,1	—	—	0,4517	9,80	0,6525	9,80	9,80
240±0,6	0,5676	10,18	0,4508	9,98	0,6497	10,18	10,11
261±01	0,5675	10,20	„	„	—	—	10,09
288±0,1	„	„	„	„	0,6491	10,27	10,15
336±0,1	„	„	„	„	„	„	„

5 lent.

Išdžiovinta medžiaga turėjo pilką spalvą, tirpinama vandenyje paliko nežymų kiekį rudų, vandenyje netirpstančių dalių, kurios lengvai ištirpo prask. $\left(\frac{N}{1}\right)$ šarmų tirpale. Visas kitas savybes turėjo tokias pat, kaip nedžiovintas tetrahidratas.

Išdžiovintoje medžiagoje nustatytas osmis ir jo valentingumas. Analizo duomenys paduoti 6-je lentelėje. Iš paduotų duomenų matosi, kad tetrahidratas laikomas ant fosforo pentoksido praranda pusę turimo vandens ($2H_2O$).

Osmis			Valentingumas			
Pasverta medžiagos g.	Nustatyta Os		Pasverta medžiag. g.	$\frac{N}{50}Na_2S_2O_3 cm^3$.		Apsk. valent.
	g.	%		suvart.	apskait.	
0,1001	0,0626	62,54	0,0422	12,9	13,80	5,88
0,1214	0,0760	62,60	0,0571	18,55	18,66	5,99
0,1102	0,0689	62,52	0,0560	18,5	18,31	6,02
Vidurkis		62,55				5,96
Apskaityta iš formulos $Li_2OsO_4 . 2H_2O$		62,70				6,0
Apskaityta iš formulos $Li_2OsO_4 . 4H_2O$ atskaičius prarastą svorį 10,15%		62,42				

6 lent.

Išdžiovintos medžiagos sudėtį galima išreikšti ličio osmato dihidrato — $Li_2OsO_4 . 2H_2O$ formula.

Ištyrimui ar dihidratas gali prijungti vandens ir vėl virsti tetrahidratu pasinaudota osmato savybe netirpti alkoholyje. Tuo tikslu į dihidrato vandeninį tirpalą (1:20) pridėta alkoholio (1:1). Iškrito gelsvai rudos nuosėdos. Tirpalas liko stipriai šarminis. Iškritusios nuosėdos tik dalinai tirpo vandenyje, ir visiškai tirpo šarmuose. Iš to seka, kad dihidrato tirpalą veikiant alkoholiu didžioji osmato dalis susiardo.

Dihidrato tirpalą praskiestuose šarmuose suminėtu būdu veikiant alkoholiu iškrito nuosėdų savo savybėmis visiškai nesiskiriančių nuo tetrahidrato. Nuosėdos nufiltruotos, perplautos 50% alkoholiu, grynu alkoholiu ir eteriu. Taip pagamintoje medžiagoje nustatytas osmis, litis ir osmio valentingumas. Analizo duomenys paduoti 7-je lentelėje.

Turint galvoje kokybinius bandymus ir palyginus 3-je ir 7-je lentelėje paduotus analizo duomenis, kuriuose matosi tik

Osmis			Litis			Osmio valentingumas			
Pasverta medž. g.	Nustatyta Os		Pasverta medž. g.	$\frac{N}{10}$ HCl cm^3. suvar.	Li %	Pasverta medž. g.	$\frac{N}{50}$ $Na_2S_2O_3$ cm^3.		Valent.
	g	%					suv.	apsk.	
0,0964	0,0541	56,12	0,2002	11,85	4,10	0,0326	9,05	9,54	5,90
0,0857	0,0480	56,01	0,3001	18,05	4,18	0,0407	11,55	11,91	5,94
0,0948	0,0531	56,01	0,2165	12,85	4,12	0,0375	10,2	10,97	5,86
Vidurkis		56,05			4,13				5,90
Apskaityta iš formulos $Li_2OsO_4 . 4H_2O$		56,09			4,07				6
Skirtumas		—0,04			+0,06				—0,1

7 lent.

neviršijantieji darbo paklaidų skirtumai, galima padaryti sekančią išvadą: ličio osmato dihidratas esant tirpale palaidų ličio šarmų pajėgia prijungti dvi vandens molekulas ir virsti tetrahidratu.

Vandens garų veikimas. Kad nustatyti drėgmės įtaką ličio osmato patvarumui, tetrahidratas laikytas eksikatoriuje prie įvairių vandens garų spaudimų, kambario temperatūroje iki pastovaus svorio. Eksikatoriun imta apie 500 cm ^{3} įvairių koncentracijų sieros rūgšties tirpalo. Bandomoji medžiaga talpinta „Jenos“ stiklo kristalizatoriuje. Bandymo duomenys paduoti 8-je lentelėje. Iš paduotų duomenų

Bandymas	I		II		III	
26) H_2SO_4 koncentrac. %	73,13		43,75		37,69	
Vandens garų spaudimas prie 20° C mm.	0,85		8.5		10,8	
	Džiov. laik. val.	Medž. svoris g.	Džiov. laik. parom.	Medž. svoris g.	Džiov. laik. parom.	Medž. svar. g.
		0,3702		*0,3895*		*0,3252*
	24	0,3670	6	0,3830	6	0,3196
	72	0,3602	12	0,3801	11	0,3194
	120	0,3575	18	0,3781	18	0,3190
	240	0,3536	24	0,3730	24	0,3186
	360	0,3503	30	0,3721	30	0,3185
	400	0,3501	36	0,3720	33	„
	448	„	40	„		
Medžiagos savybės pasiekus pastovų svorį.	Gelsvai ruda spalva. Vandenyje tirpsta dalinai, o šarmuose visiškai. Tirpalai turi visas osmato savybes.		Ruda spalva. Vandenyje netirpsta, bet suteikia šarminę reakciją. Šarmuose lengvai tirpsta. Tirpalas turi visas osmato savybes.		Gelsvai pilka spalva. Vandenyje tik dalis tirpsta. Tirpalas turi osmenato savybių. Šarmuose nepilnai tirpsta — lieka juodų dalių. Konc. HCl pilnai tirpsta.	

Bandymas		I		II		III		Svorio nuost. vidurkis %	Kokybiniai stebėjimai
Bandymo laikas val.	Temperatūra °C	Medž. svoris g.	Svorio nuost. %	Medž. svoris g.	Svorio nuost. %	Medž. svoris g.	Svorio nuost. %		
		0,3092		*0,5252*		*0,3961*			Rausvai geltona spalva.
3	30° ±0,1	0,2995		0,5012		0,3842			Tirpsta vandeny.
6	„ „	0,2841		0,4884		0,3706			
9	„ „	0,2790		0,4715		0,3569			
3	„ „	0,2784		0,4709		0,3562			
3	30° „	„	9,96	„	10,34	„	10,07	10,12	Pilkai gelsva spalva. Vandenyje
3	60° ±0,2	0,2785		0,4710		„		„	beveik visiškai tirpsta. Prask.
3	100° ±0,3	0,2783		„		„		„	šarmuose visiškai tirpsta.
3	120° ±0,4	0,2784		„		0,3565		„	Kvapo neturi.
3	135° ±0,5	„		0,4709		0,3567		„	
3	140° ±0,5	„		„		„		„	
3	142° ±0,5	„		„		„		„	
3	143° „	0,2751		0,4620		0,3461			Kvepia osmio
6	143° „	0,2673		0,4411		0,3328			tetroksidu.
9	143° „	0,2555		0,4335		0,3266			
6	143° „	0,2541	17,82	0,4333	17,50	0,3263	17,62	17,65	Tamsiai pilka spalva. Vande-
3	143° „	„		„		„			nyje netirpsta. Vandeniui su-
3	145° „	„		0,4334		„			teikia šarm. reakciją. Prask.
3	150° „	„		0,4333		„			šarmuose nepilnai betirpsta —
									lieka juodų dalių, kurios ištirp-
									sta konc. HCl. Silpnas OsO_4
									kvapas.

9 lent.

matosi, kad tetrahidratas laikomas prie 0,85 mm vandens garų spaudimo dalinai suskyla, bet skilimo produktuose osmis pasilieka šešiavalenčiu. Laikomas prie 8,5 mm pilnai suskyla, bet osmis taip pat lieka šešiavalenčiu. Laikomas prie 10,8 mm suskyla ir virsta osmio dioksidu, osmenatu ir, kaip pirmaisiais atvejais, ruda, tirpstančia šarmuose medžiaga. Iš to seka, kad ličio osmatas yra nepatvarus turinčioje drėgmės aplinkoje. Skilimo produktai (kokybiniai) priklauso nuo vandens garų spaudimo.

Temperatūros įtaka. Tiriant ličio osmato tetrahidrato patvarumą temperatūros atžvilgiu jis laikytas termostate, sauso azoto atmosferoje. Bandymo duomenys paduoti 9-je lentelėje. Gautieji duomenys rodo. kad tetrahidratas prie 30° praradęs 10,12% svorio, kas atatinka pusę esančio vandens kiekio, lieka patvarus iki 143°. Prie 143° medžiaga skyla, Skilimo produktai, kaip rodo kokybiniai bandymai, yra osmio dioksidas, tetroksidas ir ruda medžiaga (šešiavalenčio osmio junginys) tirpstanti praskiestuose šarmuose. Iš to seka, kad ličio osmato skilimo produktai (imant kokybiniai) temperatūros arba vandens garų įtakoje (žiūr. 8 lent., III band.), yra tie patys.

Laikomas osmatas azoto atmosferoje tarp 30°—142° yra patvarus. Tai įrodė kokybiniai bandymai. Kad nustatyti tos

Osmis			Osmio valentingumas			
Pasverta medžiagos g.	Nustatyta Os		Pasverta medžiag g.	$\frac{N}{50}Na_2S_2O_3$ cm³.		Valent.
	g.	%		suv.	apskr.	
0,1567	0,0976	62,29	0,0504	16,1	16,40	5,96
0,1822	0,1137	62,40	0,0632	20,6	20,57	6,0
Vidurkis		62,34				5,98
Apskaityta iš formulos $Li_2OsO_4 . 2H_2O$		62,70				6
Apskaityta iš formulos $Li_2OsO_4 . 4H_2O$ atskaičius prarastą svorį 10,12%		62,40				

10 lent.

medžiagos sudėtį, paruošta jos didesnis kiekis. Tuo tikslu tetrahidratas suminėtu būdu laikytas azoto atmosferoje prie 50°C iki pastovaus svorio. Paruoštos medžiagos savybės atatiko suminėtas 9-je lentelėje. Pagamintoje medžiagoje nustatytas osmis ir jo valentingumas. Analizo duomenys paduoti 10-je lentelėje. Iš gautųjų analizo duomenų ir iš kokybinių bandymų seka, kad ličio osmato tetrahidratas laikomas sauso azoto atmosferoje praranda dalį vandens ir nuo 30° iki 142° jo sudėtis atatinka dihidrato — $Li_2OsO_4 . 2H_2O$ formulą.

B. Natrio osmatas.

Heksahidratas. Natrio osmatas gamintas iš osmio tetroksido ir natrio hidroksido tokiu pat būdu, kaip ličio osmatas. Iškritusieji rausvi ar rausvai rudi kristalai po valandos būdavo nufiltruojami ir perplaunami 50% alkoholiu, grynu alkoholiu ir eteriu.

Iš 2 g osmio tetroksido buvo gaunama apie 2,7 g suminėtų kristalų. Didžiausias našumas gautas imant osmio tetroksidą, natrio hidroksidą ir vandenį svorio santykiuose 2:3:40.

Pagamintoji medžiaga pro mikroskopą atrodė pailgų, keturkampių plokštelių pavidalo. Lengvai tirpo vandenyje. Tirpalai turėjo silpną violetinę spalvą ir šarminę reakciją. Alkoholyje ir eteryje netirpo.

Vandeniniai tirpalai nepatvarūs. Kambario temperatūroj po kelių valandų, o šildant tuojaus pradeda išskirti rudų nuosėdų, kurios lengvai tirpsta praskiestuose šarmuose ir rūgštyse. Iš pašarmintų tirpalų nuosėdos neiškrinta. Pašarminti tirpalai laikomi ore iš lėto nusidažo raudona spalva, izoliuoti nuo oro deguonies matomai nesikeičia. Sausa medžiaga laikoma ore po kelių valandų ima skleisti stiprų osmio teroksido kvapą. Medžiaga laikoma eksikatoriuje su kalcio chloridu, konc. sieros rūgštimi ar fosforo pentoksidu praranda dalį svorio ir iš lėto pakeičia spalvą į žalią. Žalios spalvos medžiaga tirpsta vandenyje ir turi visas kitas nedžiovintos medžiagos savybes. Kaitinant medžiagą azoto atmosferoje lekia osmio tetroksido ir lieka dioksido ir natrio hidroksido. Kaitinant ore lieka tik natrio karbonatas, o osmis išlekia kaip tetroksidas.

Osmis			Natris			Vanduo			Osmio valentingumas			
Pasverta medžiag. g.	Nustatyta Os		Pasverta medžiag. g.	$\frac{N}{10}$ HCl cm^3. suvart.	Na %	Pasverta medžiag. g.	Nustatyta H_2O		Pasverta medžiag. g.	$\frac{N}{50}$ $Na_2S_2O_3$		Valentingumas
	g.	%					g.	%		suv.	apsk.	
0,1537	0,0717	46,65	0,3702	18,25	11,34	0.3702	0,0971	26,23	0,0658	15,5	16,05	5,93
0,2048	0,0957	46,73	0,2531	12,30	11,18	0,2531	0,0669	26,43	0,0933	22,65	22,76	5.99
0,1830	0,0854	46,66	0,2744	13,45	11,27	0,2744	0.0722	26,31	0,0582	14,40	14,20	6,03
0,1015	0,0475	46,80	0,2370	11,60	11,25				0,0429	10,3	10,47	5,97
Vidurkis		46,71			11,26			26,32				5,98
Apskaityta iš formulos $Na_2OsO_4 . 6H_2O$		46,76			11,23			26,39				6
Skirtumas		—0,05			+0,03			—0.07				—0,02

Šviežiai pagamintoje medžiagoje nustatytas osmis, natris, vanduo ir osmio valentingumas. Analizo duomenys paduoti 11-je lentelėje. Iš lentelėje paduotų duomenų matosi, kad analizuotoji medžiaga buvo natrio osmato heksahidratas — $Na_2OsO_4 . 6H_2O$. Heksahidrato pagaminimo reakciją galima išreikšti lygtimi:

$$OsO_4 + 2NaOH + C_2H_5OH + 4H_2O = Na_2OsO_4.6H_2O + CH_3.CHO.$$

Dihidratas. Kokybinis heksahidrato tyrimas parodė, kad jis džiovinamas eksikatoriuje praranda svorio ir pakeičia spalvą. Šiam reiškiniui ištirti ir pasidarančios žalios medžiagos sudėčiai nustatyti, šviežiai pagamintas heksahidratas laikytas eksikatoriuje su fosforo pentoksidu, kambario temperatūroj iki pastovaus svorio. Iš eksikatoriaus evakuotas oras iki 0,5—1,5 mm (gyvsidabrio) spaudimo. Džiovinimo duomenys paduoti 12-je lentelėje.

Bandymas	I		II		III		
Bandymo laikas val.	Medžiag. svoris g.	Svorio nuost. %	Medžiag. svoris g.	Svorio nuost. %	Medžiag. svoris g.	Svorio nuost. %	Svorio nuost. vidurk. %
	0,7904		*0,5631*		*0,6028*		
21±0,1	0,7351	7,00	0,5205	7,56	0,5605	7,02	7,19
45±0,1	0,7062	10,65	0,5002	11,17	0,5385	10,66	10,83
72±0,1	0,6954	12,01	0,4889	13,11	0,5264	12,67	12,60
96±0,1	0,6798	13,99	0,4814	14,68	0,5185	13,98	14,22
144±0,1	0,6692	15,33	0,4711	16,32	0,5093	15,51	15,72
168±0,2	0,6640	15,99	0,4700	16,53	0,5041	16,37	16,30
192±0,3	0,6615	16,31	0,4689	16,72	0,5016	16,79	16,61
240±0,1	0,6570	16,86	0,4678	16,92	0,4993	17,17	16,98
264±0,3	0,6560	17,00	0,4669	17,08	0,4982	17,35	17,14
238±0,1	0,6557	17,04	0,4660	17,24	0,4973	17,50	17,26
312±0,1	0,6554	17,08	0,4657	17,29	0,4972	17,52	17,29
360±0,1	„	17,08	„	„	„	„	„

12 lent.

Iki pastovaus svorio išdžiovintas heksahidratas buvo tamsiai žalios spalvos. Vandenyje beveik visiškai tirpo. Praskiestuose šarmuose visiškai tirpo. Tirpalai violetinės spalvos. Visos kitos savybės atatiko nedžiovintos medžiagos savybes.

Osmis			Vanduo			Osmio valentingumas			
Pasverta medžiaga g.	Nustatyta Os		Pasverta medžiaga g.	Nustatyta H_2O		Pasverta medžiaga g.	$\frac{N}{50}$ $Na_2S_2O_3$ cm³.		Valentingumas
	g.	%		g.	%		suv.	apsk.	
0,1235	0,0699	56,69	0,3051	0,0329	10,78	0,0401	11,6	11,86	5,96
0,1128	0,0640	56,73	0,3339	0,0355	10,63	0,0578	16,7	17,10	5,95
Vidurkis		56,66			10,71				5,95
Apskaityta iš formulos $Na_2OsO_4 . 2H_2O$		56,74			10,67				6
Apskaityta iš formulos $Na_2OsO_4 . 6H_2O$ atskaičius prarastą svorį 17,29%		56,53			10,93				

13 lent.

Išdžiovintoje medžiagoje nustatytas osmis ir jo valentingumas. Analizo duomenys 13-je lentelėje. Iš paduotų analizo duomenų matosi, kad analizuotoji medžiaga buvo osmato dihidratas — $Na_2OsO_4 . 2H_2O$. Iš to seka, kad heksahidratas laikomas ant fosforo pentoksido praranda keturias vandens molekulas ir virsta tamsiai žaliu dihidratu.

Vandens garų veikimas. Norint ištirti vandens garų įtaką natrio osmato patvarumui ir tuo pačiu išbandyti ar negalima tuo būdu pagaminti kitokių kristalohidratų, heksahidratas laikytas eksikatoriuje prie įvairių vandens garų spaudimų, kambario temperatūroj iki pastovaus svorio. Bandymas atliktas taip, kaip su ličio osmatu. Bandymo duomenys paduoti 14-je lentelėje. Iš paduotų duomenų matosi, kad heksahidratas laikomas prie 1 mm vandens garų spaudimo pakitėja, bet osmato savybių nenustoja. Laikomas prie 8,5 mm visiškai suskyla atpalaiduodamas šarmų, bet po to lengvai ir visiškai paverčiamas osmatu (ištirpinus natrio šarmuose). Laikomas prie 12,3 mm taip pat suskyla, bet skilimo produktai jau nevisiškai paverčiami osmatu. Skilimo produktai, kaip rodo jų savybės, yra osmio tetroksidas, dioksidas ir tirpstanti šarmuose medžiaga. Kartojant pirmąjį bandymą buvo keičiamas vandens garų spaudimas (keičiant sieros rūgšties koncentraciją) nuo 0,5 iki 1,8 mm, bet visi džiovinimo produktai savo savybėmis buvo panašūs. Skyrėsi tik tuo, kad esant didesniam vandens garų spaudimui didesnė išdžiovintos medžiagos dalis nebetirpo vandeny (kokybiniai).

Temperatūros įtaka (drėgname azote). Nustačius kokybiniai, kad heksahidratas laikomas azote prie mažo vandens garų spaudimo kitėja, bet osmato savybių nenustoja, užsimota ištirti heksahidrato patvarumą temperatūros atžvilgiu ir nustatyti gaunamų produktų sudėtį. Tuo tikslu heksahidratas laikytas azoto atmosferoje prie 0,8 mm vandens garų spaudimo. Azotas valytas šarminiu pirogalolo tirpalu (vienas indas) ir leistas per 73% sieros rūgšties tirpalą (3 indai). Bandymų duomenys paduoti 15-je lentelėje.

Paduotieji duomenys rodo, kad heksahidratas drėgname azote prie 34° praradęs dalį svorio ir pakeitęs spalvą lieka patvarus iki 91°. Prie 91° suskyla. Kokybinis skilimo produktų

Bandymas	I		II		III	
H_2SO_4 koncentracija %	72		43,75		33,1	
Vandens garų spaudimas prie 20°C mm.	1		8,5		12,3	
	Džiov. laik. par.	Medž. svoris g.	Džiov. laik. par.	Medž. svoris g.	Džiov. laik. par.	Medž. svoris g.
		0,3457		*0,3256*		*0,4113*
	5	0,3209	4	0,3224	3	0,4102
	6	0,3196	6	0,3209	5	0,4100
	10	0,3124	8	0,3197	9	0,4096
	12	0,3104	14	0,3171	16	0,4091
	19	0,3033	15	0,3168	25	0,4090
	20	0,3031	20	0,3164	34	„
	23	0,3030	21	0,3162		
	24	„	24	0,3157		
	25	0,3028	25	0,3155		
	30	„	26	„		
	31	„				
Medžiagos savybės po džiovinimo	Žalia spalva. Vandenyje beveik visiškai tirpsta. Praskiestuose šarmuose visiškai tirpsta. Tirpalai vandenyje ir šarmuose turi visas osmatų tirpalų savybes.		Ruda spalva. Vandenyje netirpsta, bet vandeniui suteikia šarminę reakciją. Prask. šarmuose lengvai tirpsta. Tirpalas turi visas osmato tirpalo savybes.		Tamsiai ruda spalva. Kvepia OsO_4. Vandenį nudažo raudonai. Prask. šarmuose nevisiškai tirpsta. Konc. druskos rūgštyje visiškai tirpsta.	

14 lent.

tyrimas įrodo, kad tai yra osmio tetroksidas, dioksidas ir tirpstanti šarmuose medžiaga.

Trihidratas. Prie 0,8 mm. vandens garų spaudimo laikomas heksahidratas pradžioje pakitėjęs lieka patvarus 34°—90° tarpe. Kokybinis tyrimas parodė, kad medžiagos savybės tame intervale taip pat nekitėja.

Bandymas		I		II		III		Svorio nuost. vidurk. %	Kokybiniai stebėjimai
Temperatūra °C	Džiov. laikas val.	Medž. svoris g.	Svorio nuost. %	Medž. svoris g.	Svorio nuost. %	Medž. svoris g.	Svorio nuost. %		
		0,4576		*0,5283*		*0,6022*			Rausvai ruda spalva.
34±0,1	9	0,4122		0,4726		0,5407			
„ „	9	—		0,4641		0,5302			
„ „	9	0,3977		0,4602		0,5235			
„ „	6	0,3976	13,11	0,4595		0,5227			
„ „	3	„	„	0,4595	13,02	0,5226	13,22	13,12	
45 „	„	„	„	0,4596	13,01	„	„	13,11	Šviesiai žalia spalva. Vandenyje beveik visiškai tirpsta.
56 „	„	„	„	0,4595	13,03	„	„	13,12	Tirpalas turi visas osmato savybes. Praskiest. šarmuose visiškai tirpsta.
71±0,2	„	0,3978	13,07	„	„	0,5224	13,18	13,09	
82 „	„	0,3976	13,11	„	„	0,5225	13,20	13,11	
86±0,1	„	„	„	0,4594	13,04	„	„	13,12	
89±0,1	„	„	„	0,4595	13,03	0,5226	13,22	„	
90 „	„	0,3977	13,09	„	„	„	„	13,11	
91 „	„	0,3901		0,4512		0,5118			
„ „	9	0,3766		0,4329		0,4947			
„ „	9	0,3465		0,4012		0,4593			
„ „	9	0,3465	24,28	0,4008	24,13	0,4577	24,00	24,14	Tamsiai pilka spalva ir OsO_4 kvapas. Vandenį nudažo raudonai. Šarmuose nevisiškai tirpsta. Konc. HCl visiškai ištirpsta (juodosios dalys).
„ „	3	„	„	„	„	„	„	„	
93 „	„	„	„	„	„	„	„	„	
100±0,5	„	„	„	„	„	„	„	„	

15 lent.

Osmis			Vanduo			Osmio valentingumas			
Pasverta medž. g.	Nustatyta Os		Pasverta medž. g.	Nustatyta H_2O		Pasverta medž. g.	$\frac{N}{50}$ $Na_2S_2O_3$ cm^3.		Valentingumas
	g.	%	g.	g.	%		suv.	apsk.	
0,1430	0,0769	53,77	0,3591	0,0552	15,37	0,0422	11,65	11,85	5,97
0,1041	0,0561	53,89	0,3374	0,0512	15,18	0,0567	15,6	15,92	5,96
Vidurkis		53,83			15,27				5,96
Apskaityta iš formulos $Na_2OsO_4 . 3H_2O$		53,86			15,20				6
Apskaityta iš formulos $Na_2OsO_4 . 6H_2O$ atskaičius prarastą svorį 13,12%		53,82			15,28				

16 lent.

Norint nustatyti suminėtos medžiagos sudėtį paruošta jos didesnis kiekis. Tuo tikslu heksahidratas laikytas azoto atmosferoje prie 0,8 mm vandens garų spaudimo ir 50° temperatūros iki pastovaus svorio.

Pagamintoji šviesiai žalios spalvos medžiaga tirpo vandenyje palikdama nežymų kiekį (pėdsakus) netirpių rudos spalvos dalių. Visos kitos jos savybės buvo tokios pat, kaip nedžiovinto heksahidrato. Pagamintoje medžiagoje nustatytas osmis, vanduo ir osmio valentingumas. Analizo duomenys paduoti 16-je lentelėje.

Paduotieji duomenys rodo, kad analizuotoji medžiaga buvo natrio osmato trihidratas. Iš to seka, kad heksahidratas laikomas azote prie 0,8 mm vandens garų spaudimo praranda tris molekulas kristalizacinio vandens ir virsta trihidratu, kuris yra patvarus iki 90°C.

Heksahidrato kitėjimas sausame azote. Tiriamoji medžiaga (heksahidratas) laikyta sauso azoto atmosferoje prie įvairių temperatūrų. Bandymų duomenys paduoti 17-je lentelėje.

Paduotieji duomenys rodo, kaip prie 40° pakitėjusi medžiaga lieka patvari iki 102° (kiekyb. ir kokyb.). Prie 102° suskyla. Skilimo produktai, kaip rodo kokybiniai stebėjimai, osmio tetroksidas, dioksidas ir tirpstanti šarmuose medžiaga.

Kad nustatyti tamsiai žalios medžiagos sudėtį, paruošta jos didesnis kiekis. Tuo tikslu heksahidratas laikytas sauso azoto atmosferoje prie 60° iki pastovaus svorio. Pagamintos tamsiai žalios medžiagos savybės atatiko natrio osmato dihidrato savybes. Pagamintoje medžiagoje nustatytas osmis, vanduo ir osmio valentingumas. Analizo duomenys paduoti 18-je lentelėje. Paduotieji duomenys ir kokybinės medžiagos savybės rodo, kad analizuotoji medžiaga buvo natrio osmato dihidratas. Tuo būdu, heksahidratas sauso azoto atmosferoje praradęs keturias kristalizacinio vandens molekulas yra patvarus iki 102° ir turi tą pačią sudėtį, kaip išdžiovintas ant fosforo pentoksido, būtent: $Na_2OsO_4 . 2H_2O$.

Bandymas		I		II		Svorio nuost. vidurk. %	Kokybiniai stebėjimai
Temperatūra °C	Bandymo laik. val.	Medž. svoris g.	Svorio nuost. %	Medž. svoris g.	Svorio nuost. %		
		0,3742		*0,4133*			Rausvai ruda spalva.
40±0,1	9	0,3324		0,3741			Tirpsta vandenyje.
„	„	0,3114		0,3469			
„	„	0,3088		0,3423			
„	3	0,3087	17,50	0,3421	17,22	17,36	Tamsiai žalia spalva.
50±0,1	„	„	„	„	„	„	Vandenyje beveik visiš-
65±0,1	„	„	„	„	„	„	kai tirpsta. Tirpalai turi
79±0,1	„	0,3088	„	„	„	„	visas osmatų tirpalų
97±0,4	„	0,3087	„	„	„	„	savybes.
100±0,4	„	„	„	„	„	„	
102±0,4	„	0,2920		0,3228			
„	9	0,2853		0,3142			
„	6	0,2847		0,3134			
„	3	0,2847	23,92	0,3133	24,19	24,05	Tamsiai pilka spalva.
105±0,4	„	„	„	„	„	„	Osmio tetroksido kvapas.
110±0,4	„	„	„	„	„	„	Vandenį nudažo raudonai. Šarmuose nevisiškai tirpsta. Konc. druskos rūgštyje visiškai tirpsta.

17 lent.

C. *Kalio osmatas.*

Kalio osmatas gamintas tokiu pat būdu, kaip ličio ir natrio osmatai:

$$OsO_4 + 2KOH + C_2H_5OH = K_2OsO_4 . 2H_2O + CH_3CHO.$$

Osmio tetroksidas, kalio hidroksidas ir vanduo imti svorio santykiuose 1 : 1 : 10. Iškritusieji rausvos arba violetinės spalvos kristalai buvo nufiltruojami, perplaunami 50% alkoholiu, grynu alkoholiu ir eteriu. Kalio osmato buvo gaunama 93—97% apskaityto kiekio.

Pagamintoji medžiaga pro mikroskopą atrodė kaip smulkūs oktaedrai. Tirpo vandenyje gamindama silpnai violetinį, šarminės reakcijos, nepatvarų tirpalą. Laikoma ore ir kaitinama azoto atmosferoje skilo, kaip ličio ir natrio osmatai. Lai-

Osmis			Vanduo			Osmio valentingumas			
Pasverta medž. g.	Nustatyta Os		Pasverta medž. g.	Nustatyta H_2O		Pasverta medž. g.	$\frac{N}{50}$ $Na_2S_2O_3$ cm^3.		Valentingumas
	g.	%		g.	%		suv.	apsk.	
0,1037	0,0585	56,41	0,3252	0,0358	11,01	0,0588	16,95	17,35	5,95
0,1243	0,0703	56,56	0,3007	0,0326	10,84	0,0634	18,6	18,71	5,99
Vidurkis		56,49			10,92				5,97
Apskaityta iš formulos $Na_2OsO_4 . 2H_2O$		56,74			10,67				6
Apskaityta iš formulos $Na_2OsO_4 . 6H_2O$ atskaičius prarastą svorį 17,35%		56,57			10,93				

Osmis			Kalis			Vanduo			Osmio valentingumas			
Pasverta medžiagos g.	Nustatyta Os		Pasverta medžiagos g.	$\frac{N}{10}$ HCl suvart. cm^3.	K %	Pasverta medžiagos g.	Nustatyta H_2O		Pasverta medžiagos g.	$\frac{N}{50}$ $Na_2S_2O_3$ cm^3.		Valentingumas
	g.	%					g.	%		suv.	apsk.	
0,2034	0,1054	51,81	0,3112	16,8	21,11	0,3112	0,0309	9,93	0,0632	17,0	17,09	5,99
0,1828	0,0948	51,85	0,3576	19,35	21,16	0,3576	0,0351	9,82	0,0581	15,25	15,71	5,94
0,1543	0,0799	51,77	0,3629	19,7	21,23	0,3629	0,0352	9,70	0,0973	26,7	26,31	6,03
0,2287	0,1183	51,72	0,3011	16,4	21,29				0,0694	19,15	18,77	6,04
0,1103	0,0571	51,76							0,0427	11,25	11,55	5,95
									0,0648	17,25	17,52	5,97
									0,1112	29,15	30,07	5,94
Vidurkis		51,78			21,20			9,82				5,98
Apskaityta iš formulos $K_2OsO_4 . 2H_2O$		51,80			21,15			9,75				6
Moraht'o ir Wischin'o[10]) nustatyta		51,62			21,20			9,79				
Ruff'o ir Bornemann'o nustatyta												6,01 6,04

koma eksikatoriuje su konc. sieros rūgštimi, kalcio chloridu arba fosforo pentoksidu prie kambario temperatūros matomai nesikeitė ir svorio neprarado (laikyta apie 30 parų). Visos suminėtos savybės visiškai atatiko literatūroje aprašytas.

Patikrinus savybes nustatytas osmis, kalis, vanduo ir osmio valentingumas. Analizo duomenys, kartu su kitų autorių literatūroje paduotais duomenimis paduoti 19-je lentelėje.

Temperatūros įtaka. Kadangi literatūroje nepavyko rasti tikslių davinių liečiančių temperatūros įtaką kalio osmato patvarumui, todėl pasiryžta tai nustatyti tokiu pat būdu, kaip ličio ir natrio osmatams. Tuo tikslu kalio osmatas laikytas sauso azoto atmosferoje prie įvairių temperatūrų iki pastovaus svorio. Bandymų duomenys paduoti 20-je lentelėje. Iš paduotų duomenų matosi, kad kalio osmatas prie 184° suskyla. Skilimo produktai, kaip rodo kokybiniai stebėjimai, yra osmio tetroksidas, dioksidas ir tirpstanti šarmuose medžiaga.

Bandymas		I	II	Kokybiniai stebėjimai
Temperatūra °C	Bandymo laikas val.	Medžiagos svoris g.	Medžiagos svoris g.	
		0,2515	*0,8844*	Violetinė spalva. Vandenyje visiškai tirpsta.
51±0,1	3	„	„	
74±0,1	„	„	0,8846	
90±0,1	„	0,2524	0,8843	
120±0,2	„	„	0,8844	
156±0,3	„	„	„	
				Pilka spalva. Vandenyje visiškai tirpsta.
174±0,3	„	0,2516	0,8845	
181±0,4	„	„	„	
183±0,4	„	0,2515	„	
184±0,4	„	0,2468	0,8609	
184±0,4	11	0,2335	0,8200	
184±0,4	3	„	„	Tamsiai pilka spalva. Osmio tetroksido kvapas. Vandenį nudažo raudonai. Prask. šarmuose nevisiškai tirpsta. Konc. druskos rūgštyje visiškai tirpsta.
186±0,4	„	„	„	
159±0,4	„	„	„	
Svorio nuost. %		7,15	7,28	

20 lent.

Tuo būdu literatūroje užtinkami tvirtinimai, kad kalio osmatas šildomas praranda vandenį, bet nepraranda osmato savybių ir vėl gali prijungti vandenį pasirodė nepagrįsti.

D. *Rubidžio osmatas.*

Rubidžio omatas gamintas tokiu pat būdu, kaip jau aprašyti ličio, natrio ir kalio osmatai. Osmio tetroksidas, rubidžio hidroksidas ir vanduo imti svorio santykiuose 1 : 2 : 10. Nusėdusieji tamsiai raudonos spalvos kristalai buvo nufiltruojami, perplaunami 50% alkoholiu, grynu alkoholiu ir eteriu. Iš 1 gr. osmio tetroksido buvo gaunama 1,7 gr. suminėtų kristalų.

Pagamintieji kristalai tirpo vandenyje. Pro mikroskopą atrodė smulkių oktaedrų pavidalo. Laikomi eksikatoriuje su fosforo pentoksidu laike trijų savaičių svorio neprarado ir savybių nepakeitė. Savo savybėmis buvo panašūs kalio osmato kristalams. Pagamintoje medžiagoje nustatytas osmis, rubidis (svorio būdu) vanduo ir osmio valentingumas. Analizo duomenys paduoti 21-je lentelėje. Iš lentelės paduotų analizo duomenų matosi, kad analizuotoji medžiaga buvo rubidžio osmato dihidratas — $Rb_2OsO_4 . 2H_2O$. Dihidrato pagaminimo reakciją galima išreikšti lygtimi:

$$OsO_4 + 2RbOH + C_2H_5OH = Rb_2OsO_4 . 2H_2O + CH_3 . CHO.$$

Temperatūros įtaka. Tiriamoji medžiaga laikyta sauso azoto atmosferoje prie įvairių temperatūrų (termostate), iki pastovaus svorio. Bandymai atlikti tokiu pat būdu, kaip su ličio, natrio ir kalio osmatais. Bandymų duomenys paduoti 22-je lentelėje. Paduotieji duomenys rodo, kad rubidžio osmatas azoto atmosferoje prie 192° suskyla. Skilimo produktai, kaip rodo kokybiniai stebėjimai, yra osmio tetroksidas, dioksidas ir tirpstanti šarmuose medžiaga.

B. *Ličio, natrio ir kalio hidro osmatai.*

Aprašytų normalių osmatų tirpalai vandenyje išskiria rudas nuosėdas, kurios tirpsta šarmuose. Skylant osmatams vandens garų poveikyje arba aukštesnėje temperatūroje visada

Osmis			Rubidis			Vanduo			Osmio valentingumas			
Pasverta medžiagos g.	Nustatyta Os		Pasverta medžiagos g.	Nustatyta		Pasverta medžiagos g.	Nustatyta H_2O		Pasverta medžiagos g.	$\frac{N}{50}$ $Na_2S_2O_3$ cm^3.		Valentingumas
	g.	%		RbCl g.	Rb %		g.	%		suv.	apsk	
0,2627	0,1078	41,04	0,3059	0,1611	37,22	0,3059	0,0244	7,98	0,0577	12,0	12,41	5,93
0,1680	0,0694	41,31	0,3992	0,2095	37,08	0,3992	0,0310	7,76	0,0524	11,3	11,27	6,01
0,2245	0,0926	41,25										
Vidurkis		41,20			37,15			7,87				5,97
Apskaityta iš formulos $Rb_2OsO_4 . 2H_2O$		41,41			36,95			7,79				6

Bandymas		I	II	Kokybiniai stebėjimai
Temperatūra °C	Bandymo laikas val.	Medžiag svoris g.	Medžiag svoris g.	
		0,4211	0,3786	Tamsiai raudona spalva. Vandenyje tirpsta.
90±0,1	3	0,4212	„	
130±0,2	3	„	„	
160±0,3	3	0,4210	0,3787	
185±0,3	3	0,4211	„	Pilka spalva. Vandenyje tirpsta.
190±0,4	3	„	„	
192±0,4	3	0,4124	0,3698	
„ „	9	0,3971	0,3563	
„ „	6	0,3968	0,3568	Tamsiai pilka spalva. Osmio tetroksido kvapas. Vandenį nudažo raudonai. Prask. šarmuose nevisiškai tirpsta. Konc. druskos rūgštyje visiškai tirpsta.
„ „	3	„	„	
200±04	3	„	„	
Prarastas svoris %		5,77	5,91	

22 lent.

pasidaro (be kitų produktų) netirpstančios vandenyje, bet tirpstančios šarmuose medžiagos. Skylant osmatų tirpalams ir sausiems osmatams, pasidarančios medžiagos turi tas pačias savybes. Tą rodo kokybiniai bandymai. Kad išaiškinti osmatų skilimo reakciją atsirado reikalas nustatyti suminėtos medžiagos sudėtis.

Medžiaga gaminta skaldant osmatus vandens garais. Skylant osmatams kartu su rūpima medžiaga pasidaro ir palaidų šarmų, kurie išplauti vandeniu. Žemiau paduotieji daviniai rodo, kad taip pagaminta medžiaga atatinka hidro osmatų sudėtį.

Ličio hidro osmatas. Ličio osmato tetrahidratas laikyta eksikatoriuje su 43,7% sieros rūgšties tirpalu (8,5 mm H_2O garų spaudimo prie 20°C) iki pastovaus svorio. Bandymų duomenys paduoti 23-je lentelėje.

Medžiagos svoris gr.	platinos lėkštėje	0,8567	0,8186	0,8153	0,8149	0,8149
	kristalizatoriuje	0,9321	0,8821	0,8778	0,8771	0,8771
Laikyta parų			20	29	35	40

23 lent.

Suskilęs ličio osmatas virto geltonai rudos spalvos medžiaga. Vandenyje netirpo. Praskiestuose šarmuose $\left(\frac{N}{1}\right)$ lengvai tirpo. Apipylus vandeniu pastarasis rodė su lakmuso popieriu šarminę reakciją. Laikant su vandeniu ore vanduo išlėto nusidažė raudona osmenato spalva. Ištirpinta medžiaga ličio šarmuose turėjo visas ličio osmato tirpalo savybes. Iš tokio tirpalo alkoholis išskiria rausvai geltoną medžiagą visiškai nesiskiriančią nuo ličio osmato tetrahidrato.

Ličio osmato skilimo produktai perplauta vandeniu, alkoholiu ir eteriu. Tokiu būdu atpalaiduota nuo atskilusių ličio šarmų medžiaga būdavo gelsvai, kartais pilkai rudos spalvos. Netirpo vandenyje, alkoholyje ir eteryje. Lengvai tirpo praskiestuose šarmų ir druskos rūgšties tirpaluose. Pro mikroskopą atrodė amorfinė. Laikoma atdarame ore po kelių valandų ėmė skleisti osmio tetroksido kvapą ir iš lėto virto juodų ir baltų dalelių mišiniu. Mišinys apipiltas vandeniu suteikia pastarajam šarminę reakciją. Juodosios mišinio dalys tirpsta tik konc. druskos rūgštyje. Kaitinant medžiagą ore lekia osmio tetroksidas ir lieka ličio karbonatas. Kaitinant azoto atmosferoje lekia osmio tetroksido ir lieka osmio dioksido ir ličio hidroksido. Medžiaga laikoma eksikatoriuje su kalcio chloridu osmio tetroksido neišskiria, bet praranda dalį svorio ir pakeičia spalvą į pilką.

Pagamintoje medžiagoje nustatytas osmis, litis, vanduo ir osmio valentingumas. Analizo duomenys paduoti 24-je lentelėje. Iš paduotų duomenų matosi, kad analizuotos medžiagos sudėtis atatinka ličio hidro osmato monohidrato — $LiHOsO_4 . H_2O$ formulą. Hidro osmato susidarymo arba normalaus os-

Osmis			Litis			Vanduo			Osmio valentingumas			
Pasverta medžiagos g.	Nustatyta Os		Pasverta medžiagos g.	$\frac{N}{10}$ HCl suvart. cm³.	Li %	Pasverta medžiagos g.	Nustatyta H_2O		Pasverta medžiagos g.	$\frac{N}{50}$ $Na_2S_2O_3$ cm³.		Valentingumas
	g.	%					g.	%		suv.	apsk.	
0,1024	0,0696	67,96	0,3385	12,5	2,56	0,3385	0,0334	9,87	0,0385	13,2	13,65	5,93
0,0931	0,0631	67,78	0,3064	11,1	2,51	0,3064	0,0298	9,73	0,0314	11,05	11,13	5,99
0,0870	0,0591	67,93							0,0508	17,6	18,01	5,96
Vidurkis		67,89	.....		*2,53*	.....		*9,80*	.....			*5,96*
Apskaityta iš formulos $LiHOsO_4 . H_2O$		68,03			2,47			9,60				6

Osmis			Natris			Vanduo			Osmio valentingumas			
Pasverta medžiagos g.	Nustatyta Os		Pasverta medžiagos g.	$\frac{N}{10}$ HCl suvart. cm^3.	Na %	Pasverta medžiagos g.	Nustatyta H_2O		Pasverta medžiagos g.	$\frac{N}{50}$ $Na_2S_2O_3$ cm^3.		Valentingumas
	g.	%					g.	%		suv.	apsk.	
0,0934	0,0601	64,34	0,3529	12,25	7,98	0,3529	0,0325	9,21	0,0427	14,45	14,34	6,02
0,0875	0,0562	64,23	0,3244	10,95	7,76	0,3244	0,0295	9,09	0,0573	18,9	19,24	5,96
0,1211	0,0780	64,41							0,0499	16,45	16,76	5,96
Vidurkis		64,33			7,87			9,15				5,98
Apskaityta iš formulos $NaHOsO_4 . H_2O$		64,37			7,73			9,08				6

mato skilimo (veikiant vandens garams) reakciją galima išreikšti lygtimi:

$$Li_2OsO_4 . 4H_4O = LiHOsO_4 . H_2O + LiOH + 2H_2O.$$

Natrio hidro osmatas. Natrio osmato heksahidratas laikytas prie 8,5 mm vandens garų spaudimo iki pastovaus svorio. Bandymas atlikta tokiu pat būdu, kaip su ličio osmatu. Pasidariusi vandenyje netirpstanti rudos spalvos medžiaga perplauta vandeniu, alkoholiu ir eteriu. Pagamintos medžiagos savybės visiškai atatiko ličio hidro osmato savybes. Medžiagoje nustatytas osmis, natris, vanduo ir osmio valentingumas. Analizo duomenys paduoti 25-je lentelėje. Iš paduotų duomenų matosi, kad analizuotos medžiagos sudėtis atatinka natrio hidro osmato mono hidrato — $NaHOsO_4 . H_2O$ formulą. Hidro osmato pasidarymo reakciją galima išreikšti lygtimi:

$$Na_2OsO_4 . 6H_2O = NaHOsO_4 . H_2O + NaOH + 4H_2O.$$

Kalio hidro osmatas. Kalio osmatas laikytas eksikatoriuje su 44% sieros rūgšties tirpalu (8 mm vandens garų spaudimo prie 20°) iki pastovaus svorio, tokiu pat būdu, kaip gaminant ličio hidro osmatą. Pasiekus pastovų svorį rudos spalvos medžiaga perplauta vandeniu, alkoholiu ir eteriu. Pagamintos medžiagos savybės buvo tokios pat, kaip jau aprašytų ličio ir natrio hidro osmatų.

Pagamintoje medžiagoje nustatytas osmis, kalis, vanduo ir osmio valentingumas. Analizo duomenys paduoti 26-je lentelėje. Iš paduotų duomenų matosi, kad analizuotos medžiagos sudėtis atitinka kalio hidrosmato — $KHOsO_4$ formulą. Kalio hidro osmato pasidarymo reakcija galima išreikšti lygtimi:

$$K_2OsO_4 . 2H_2O = KHOsO_4 + KOH + H_2O.$$

F. *Rubidžio ir cezio hidro osmatai.*

Osmio tetroksido tirpalas praskiestuose rubidžio arba cezio šarmuose redukuojamas alkoholiu išskiria gelsvai rudas nuosėdas netirpstančias vandenyje, bet tirpstančias praskiestuose šarmuose. Kadangi pasidarančios nuosėdos savo savybė-

Osmis			Kalis			Vanduo			Osmio valentingumas			
Pasverta medžiagos g.	Nustatyta Os		Pasverta medžiagos g.	$\frac{N}{10}$ HCl suvartota cm³.	K %	Pasverta medžiagos g.	Nustatyta H_2O		Pasverta medžiagos g.	$\frac{N}{50}$ $Na_2S_2O_3$ cm³.		Valentingumas
	g.	%					g.	%		suv.	apsk.	
0,1133	0,0732	64,61	0,4176	14,45	13,53	0,4176	0,0138	3,30	0,0623	20,8	21,04	5,98
0,0997	0,0645	64,70	0,3222	10,95	13,29	0,3222	0,0100	3,10	0,0578	19,35	19,52	5,98
Vidurkis		64,65			13,41			3,20				5,98
Apskaityta iš formulos $KHOsO_4$		64,78			13,23			3,05				6

26 lent.

Osmis			Rubidis			Vanduo			Osmio valentingumas			
Pasverta medžiagos g.	Nustatyta Os		Pasverta medžiagos g.	Nustatyta		Pasverta medžiagos g.	Nustatyta H_2O		Pasverta medžiagos g.	$\frac{N}{50}$ $Na_2S_2O_3$ cm^3.		Valentingumas
	g.	%		RbCl g.	Rb %		g.	%		suv.	apsk.	
0,1263	0,0707	55,98	0,3858	0,1375	25,18	0,3858	0,0108	2,80	0,0422	12,1	12,32	5,97
0,1828	0,1021	55,85	0,3579	0,1267	25,01				0,0529	15,1	15,44	5,96
Vidurkis		55,91			25,10			2,80				5,96
Apskaityta iš formulos $RbHOsO_4$		56,01			24,99			2,62				6

mis yra visiškai panašios ličio, natrio ir kalio hidro osmatams, tai šiuo būdu ir buvo gaminti rubidžio ir cezio hidro osmatai.

Rubidžio hidro osmatas. Osmio tetroksido tirpalas rubidžio šarmuose redukuotas alkoholiu tokiu pat būdu, kaip gaminant rubidžio osmatą. Osmio tetroksidas, rubidžio hidroksidas ir vanduo imti svorio santykiuose 1 : 1 : 20. Pasidariusios gelsvai rudos nuosėdos nufiltruotos, perplautos vandeniu, alkoholiu ir eteriu. Pagamintoji medžiaga visomis savo savybėmis buvo panaši kalio hidro osmatui. Ištyrus savybes nustatytas osmis, rubidis, vanduo ir osmio valentingumas. Analizo duomenys paduoti 27-je lentelėje. Iš paduotų duomenų matosi, kad osmio analizuotos medžiagos sudėtis atatinka rubidžio hidro osmato — $RbHOsO_4$ formulą. Hidro osmato pasigaminimo reakciją galima išreikšti lygtimi:

$$OsO_4 + RbOH + C_2H_5OH = RbHOsO_4 + CH_3 . CHO + H_2O.$$

Cezio hidro osmatas. Redukuojant alkoholiu pašildytą 30°C osmio tetroksido tirpalą tam tikros koncentracijos cezio šarmuose, pasidarė rudos spalvos nuosėdų. Osmio tetroksidas, cezio hidroksidas, ir vanduo imti svorio santykiuose 1 : 1 : 40. Iškritusios nuosėdos nufiltruotos, perplautos vandeniu, alkoholiu ir eteriu. Iš 1 gr. osmio tetroksido gauta 1,1 gr. suminėtų nuosėdų. Buvo tai amorfiniai rudi milteliai savo savybėmis visiškai panašūs jau aprašytiems hidro osmatams. Pagamintoje medžiagoje nustatytas osmis, cezis, vanduo ir osmio valentingumas. Analizo duomenys paduoti 28-je lentelėje.

Iš paduotų duomenų matosi, kad analizuotos medžiagos sudėtis atatinka cezio hidro osmato — $CsHOsO_4$ formulą. Hidro osmato pasigaminimo reakciją galima išreikšti lygtimi:

$$OsO_4 + CsOH + C_2H_5OH = CsHOsO_4 + CH_3 . CHO + H_2O.$$

G. *Cezio osmatas.*

Destiliuojant osmio tetroksidą į cezio hidroksido vandeninį tirpalą, pasidaro oranžinių nuosėdų[6]) (cezio osmenatas). Tirpalas taip pat įgyja oranžinę spalvą. Tokį tirpalą (šaltą) kartu su nuosėdomis redukuojant alkoholius pasidaro rausvų ir rudų

Osmis			Cezis			Vanduo			Osmio valentingumas			
Pasverta medžiagos g.	Nustatyta Os		Pasverta medžiagos g.	Nustatyta		Pasverta medžiagos g.	Nustatyta H_2O		Pasverta medžiagos g.	$\frac{N}{50}$ $Na_2S_2O_3$ cm³.		Valentingumas
	g.	%		CsCl g.	Cs %		g.	%		suv.	apsk.	
0,2232	0,1094	49,02	0,3565	0,1544	34,19	0,3565	0,0091	2,55	0,0428	10,55	10,96	5,93
0,2048	0,1003	48,96	0,3251	0,1412	34,28	0,3251	0,0074	2,27	0,0613	15,75	15,70	6,01
0,1931	0,0948	49,09										
Vidurkis		49,02			34,23			2,40				5,97
Apskaityta iš formulos $CsHOsO_4$ arba $Cs_2Os_2O_7 . H_2O$		49,18			34,13			2,31				6

28 lent.

nuosėdų mišinys. Rausvosios nuosėdos tirpsta vandenyje, rudosios — praskiestuose šarmų tirpaluose. Nuosėdų savybės rodo jas esant osmato ir hidro osmato mišiniu.

Šildant suminėtą osmio tetroksido tirpalą kartu su nuosėdoms pastarosios ištirpsta. Šiltą tirpalą redukuojant alkoholiu, pasidaro juodų nuosėdų tirpstančių tik konc. druskos rūgštyje (osmio dioksidas).

Osmio tetroksido tirpalą prask. cezio šarmuose redukuojant alkoholiu pasidaro cezio hidro osmato.

Dėl suminėtų priežasčių, redukuojant osmio tetroksido šarminius tirpalus, nepavyko pagaminti normalaus cezio osmato.

Cezio hidro osmatas tirpsta prask. cezio šarmuose. Pasidaręs tirpalas turi visas osmatų tirpalų savybes. Tas rodo, kad cezio hidro osmatas, kaip ir kiti omatai, tirpdamas šarmuose virsta osmato tirpalu. Ši hidro osmato savybė ir panaudota normaliam osmatui pagaminti.

Tuo tikslu hidro osmatas ištirpintas cezio hidroksido vandeniniame tirpale. Vienai svorio daliai hidro osmato imta 10 cm^3 $\frac{N}{1}$ cezio hidroksido tirpalo. Į gautąjį silpnai violetinės spalvos tirpalą pridėjus alkoholio (1 : 1) iškrito rausvos kristalinės nuosėdos. Nuosėdos nufiltruotos, perplautos 50% alkoholiu, grynu alkoholiu ir eteriu. Iš 1 g cezio hidro osmato gauta 1,1 g suminėtų kristalų. Kristalai savo forma ir savybėmis buvo visiškai panašūs kalio ir rubidžio osmatams.

Pagamintoje medžiagoje nustatytas osmis, cezis, vanduo ir osmio valentingumas. Analizio duomenys paduoti 29-je lentelėje. Iš paduotų duomenų matosi, kad analizuotoji medžiaga buvo cezio osmato dihidratas — $Cs_2OsO_4 . 2H_2O$. Cezio osmato pagaminimo reakciją galima išreikšti lygtimi:

$$CsHOsO_4 + CsOH + H_2O = Cs_2OsO_4 . 2H_2O.$$

K. *Piro osmatai.*

Tiriant šarminių metalų hidro osmatus buvo pastebėta, kad jie džiovinami fosforo pentoksidu praranda dalį svorio. Tad atsirado reikalas ištirti ar džiovinimo produktas atatinka savo sudėtimi kurio nors chemiško individo sudėtį ar yra kelių me-

Osmis			Cezis			Vanduo			Osmio valentingumas			
Pasverta medžiagos g.	Nustatyta Os		Pasverta medžiagos g.	Nustatyta		Pasverta medžiagos g.	Nustatyta H_2O		Pasverta medžiagos g.	$\frac{N}{50}$ $Na_2S_2O_3$ cm³.		Valentingumas
	g.	%		CsCl g.	Cs %		g.	%		suv.	apsk.	
0,1028	0,0352	34,24	0,3276	0,1973	47,54	0,3276	0,0217	6,62	0,0432	7,6	7,72	5,97
0,1130	0,0387	34,25							0,0485	8,7	8,66	6,01
Vidurkis		34,24			47,54			6,62				5,99
Apskaityta iš formulos $Cs_2OsO_4 . 2H_2O$		34,36			47,7			6,47				6

29 lent.

džiagų mišinys. Atsakymui į pastatytą klausimą hidro osmatai laikyti eksikatoriuje su fosforo pentoksidu prie kambario temperatūros iki pastovaus svorio ir išdžiovintos medžiagos analizuotos.

Ličio piro osmatas. Ličio hidro osmato džiovinimo duomenys paduoti 30-je lentelėje.

Pasverta medžiag. g.	Džiovinimo laik. paromis	Pastovus svoris g.	Svorio nuost. %	Svorio nuost. vidurkis %
0,2384	19	0,2152	9,73	
0,3005	21	0,2709	9,85	9,75
0,2853	20	0,2577	9,67	

30 lent.

Išdžiovinta medžiaga turėjo pilką spalvą, netirpo vandenyje, bet lengvai tirpo praskiestuose šarmų ir druskos rūgšties tirpaluose. Tirpalas šarmuose turėjo visas osmato tirpalo savybes. Tirpalas druskos rūgštyje oksidino kalio jodidą, kaip normalūs arba hidro osmatai. Medžiaga laikoma ore atpalaidavo osmio tetroksido ir tapo juoda. Kaitinama ore atpalaidavo osmio tetroksidą ir paliko ličio karbonatą. Kaitinama azote atpalaidavo osmio tetroksido ir paliko dioksido ir ličio hidroksidą. Pagamintoje medžiagoje nustatyta osmis. Analizo duomenys paduoti 31-je lentelėje.

Pasverta medžiagos g.	Nustatyta Os			Apskaityta Os % iš formulos	
	g.	%	Vidurkis %	$Li_2Os_2O_7$	$LiHOsO_4 . H_2O$ atskaičius prarastą svorį 9,07%
0,1083	0,0814	75,16			
0,1534	0,1156	75,35	75,18	75,26	75,38
0,0928	0,0697	75,11			
0,1230	0,0924	75,12			

31 lent.

Paduotieji duomenys rodo, kad analizuotos medžiagos sudėtis išreiškiama ličio piro osmato — $Li_2Os_2O_7$ formula.

Natrio piro osmatas. Natrio hidro osmato džiovinimo duomenys paduoti 32-je lentelėje.

Pasverta medžiag. g.	Džiovinimo laikas paromis	Pastovus svoris g.	Svorio nuost. %	Svorio nuost. vidurkis %
0,2234	18	0,2033	9,0	9,07
0,3175	17	0,2885	9,14	

32 lent.

Išdžiūvusi medžiaga buvo tamsiai rudos spalvos. Visos kitos jos savybės buvo tokios pat, kaip ličio piro osmato. Išdžiovintoje medžiagoje nustatyta osmis. Analizo duomenys paduoti 33-je lentelėje.

Pasverta medžiagos g.	Nustatyta Os			Apskaityta Os % iš formulos	
	g.	%	Vidurkis %	$Na_2Os_2O_7$	$NaHOsO_4 . H_2O$ atskaičius prarastą svorį 9,07%
0,1477	0,1043	70,62	70,67	70,80	70,79
0,1032	0,0730	70,73			

33 lent.

Iš paduotų duomenų matosi, kad analizuotos medžiagos sudėtis išreiškiama natrio piro osmato — $Na_2Os_2O_7$ formula.

Kalio piro osmatas. Kalio hidro osmato džiovinimo daviniai paduoti 34-je lentelėje.

Pasverta medžiagos g.	Džiovinimo laik. paromis	Pastovus svoris g.	Svorio nuost. %	Svorio nuost. vidurkis %
0,3941	15	0,3818	3,12	3,08
0,2743	17	0,2660	3,03	

34 lent.

Išdžiovinta medžiaga savo savybėmis buvo tolygi natrio piro osmatui. Paruoštoje medžiagoje nustatyta osmis. Analizo duomenys paduoti 35-je lentelėje.

Pasverta medžiagos g.	Nustatyta Os			Apskaityta Os % iš formulos	
	g.	%	Vidurkis %	$K_2Os_2O_7$	$KHOsO_4$ atskaičius prarastą svorį 3,08%
0,1234	0,0821	66,53			
0,0957	0,0639	66,77	66,68	66,82	66,84
0,1112	0,0742	66,73			

35 lent.

Iš paduotų duomenų matosi, kad analizuotos medžiagos sudėtis išreiškiama kalio piro osmato — $K_2Os_2O_7$ formula.

Rubidžio piro osmatas. Rubidžio hidro osmato džiovinimo duomenys paduoti 36-je lentelėje.

Pasverta medžiagos g.	Džiovinimo laikas paromis	Pastovus svoris g.	Svorio nuost. %	Svorio nuost. vidurkis %
0,3971	11	0,3869	2,57	2,64
0,4252	12	0,4136	2,72	

36 lent.

Išdžiovinta medžiaga savo savybėmis buvo tolygi kalio piro osmatui. Pagamintos medžiagos analizo duomenys paduoti 37-je lentelėje.

Pasverta medžiagos g.	Nustatyta Os			Apskaityta Os % iš formulos	
	g.	%	Vidurkis %	$Rb_2Os_2O_7$	$RbHOsO_4$ atskaičius prarastą svorį 2,64%
0,1231	0,0707	57,43	57,41	57,52	57,53
0,1462	0,0839	57,39			

37 lent.

Iš lentelės paduotų duomenų matosi, kad analizuotos medžiagos sudėtis išreiškiama rubidžio piro osmato — $Rb_2Os_2O_7$ formula.

4. Pagamintų junginių bendros ir specifinės savybės

N o r m a l ū s o s m a t a i. Visi šarminių metalų normalūs osmatai yra kristalinės medžiagos. Sunkiausia kristalinasi ličio osmatas. Beveik visiems osmatams yra charakteringa raudona spalva ar bent raudonas atspalvis. Spalvos intensyvumas priklauso nuo kristalų didumo. $K_2OsO_4 . 2H_2O$ būna rausvas arba šviesiai violetinis; $Rb_2OsO_4 . 2H_2O$ ir $Cs_2OsO_4 . 2H_2O$ tamsiai ar šviesiai raudoni; $Na_2OsO_4 . 6H_4O$ rausvai rudas; $Li_2OsO_4 . 4H_2O$ rausvai geltonas; $Li_2OsO_4 . 2H_2O$ geltonas arba pilkas; $Na_2OsO_4 . 3H_2O$ šviesiai žalias; $Na_2OsO_4 . 2H_2O$ tamsiai žalias.

Visi osmatai tirpsta vandenyje gamindami silpnai violetinius, šarminės reakcijos tirpalus. Iš kokybinių stebėjimų seka, kad osmato tirpingumas vandenyje mažėja didėjant šarminio metalo atominiam svoriui, t. y., nuo ličio link cezio. Į mažesnio atominio svorio metalo osmato koncentruotą tirpalą pridėjus didesnio molekulinio svorio hidroksido iš tirpalo skiriasi osmatas didesnio atominio svorio metalo, bet ne atvirkščiai.

Alkoholyje osmatai netirpsta. 50% alkoholyje šiek tiek tirpsta tik ličio ir natrio osmatai. Pridėjus į tokį tirpalą kalio hidroksido iškrinta kalio osmatas.

Osmatų tirpalai vandenyje, kambario temperatūroje po kelių valandų išskiria rudas hidro osmato nuosėdas, kurios lengvai tirpsta $\frac{N}{1}$ šarmų tirpaluose. Šildant osmatų tirpalus tuojau iškrinta hidro osmato nuosėdos. Pašarminti osmatų tirpalai hidro osmato neišskiria ir izoliuoti nuo oro deguonies yra patvarūs, o neizoliuoti iš lėto nusidažo raudona osmenatų tirpalo spalva. Tirpalai, šildomi kad ir su mažu alkoholio kiekiu, išskiria juodą osmio dioksidą, netirpstantį šarmų tirpaluose,

bet tirpstantį konc. druskos rūgštyje. Visų penkių metalų osmatai išdžiovinti ant fosforo pentoksido turi sudėtį išreiškiamą bendra $Me_2OsO_4 . 2H_2O$ formula. Visi osmatai ore skyla išskirdami osmio tetroksido ir palikdami juodo osmio dioksido ir šarminio metalo karbonato. Osmatai šildomi azoto atmosferoje skyla prie nevienokių temperatūrų. Skilimo produktai yra osmio dioksidas.

Kai iš ličio ar natrio osmatų atskyla dalis esamo vandens, taip kad molekuloje lieka nemažiau kaip $2H_2O$, tai ir nežymi dalis paties osmato suskyla, nes po to jau nevisiškai tirpsta vandenyje. Netirpios vandenyje nuosėdos yra piro osmatas.

Hidro osmatai. Visi pagamintieji hidro osmatai yra rudos ar gelsvos spalvos amorfinės medžiagos. Ličio ir natrio druskų sudėtis atatinka bendrą formulą $MeHOsO_4 . H_2O$, o kalio, rubidžio ir cezio — $MeHOsO_4$. Visi jie netirpsta vandenyje ir alkoholyje. Lengvai tirpsta $\frac{N}{1}$ šarmų tirpaluose iš kurių alkoholis išskiria normalius osmatus.

Laikomi ore arba kaitinami azoto atmosferoje skyla, kaip normalūs osmatai. Fosforo pentoksidui atiduoda vandenį ir virsta atatinkamais piro osmatais.

Hidro osmatų sudėtį galima išreikšti ir piro osmatų formulomis, nes $MeHOsO_4 . H_2O$ ir $MeHOsO_4$ stechiometrinių santykių atžvilgiu yra tolygios $Me_2Os_2O_7 . 3H_2O$ ir $Me_2Os_2O_7 . H_2O$ formulomis. Ar šie junginiai yra hidro ar piro druskos šiame darbe nenagrinėta, todėl šis klausimas pasilieka atviras.

Piro osmatai. Pagamintieji ličio, natrio, kalio ir rubidžio piro osmatai bendros formulos $Me_2Os_2O_7$ savo savybėmis yra panašūs hidro osmatams.

5. Diskusinė dalis

Osmatų struktūra. Darbo duomenys parodė, kad visuose šarminių metalų normaliuose osmatuose dvi vandens molekulos yra ypatingai stipriai prijungtos. Šį vandenį atskeliant visuomet suskyla ir patsai osmatas. Taip kad nepavyko pagaminti osmato su mažesniu vandens kiekiu, kaip dvi molekulos. Iš ličio osmato $Li_2OsO_4 . 4H_2O$, lengvai atskyla dvi vandens molekulos, o iš natrio osmato — $Na_2OsO_4 . 6H_2O$ lengvai atskyla keturios vandens molekulos, kurios, reikia manyti, yra kitaip prijungtos, negu likusios dvi molekulos. Todėl galima manyti, kad dvi vandens molekulos sudaro neatskiriamą šių osmatų sudėtinę dalį. Kyla klausimas, ar į šį vandenį reikia žiūrėti, kaip į kristalizacinį ir osmatų formulas rašyti $Me_2OsO_4 . 2H_2O$ (meta forma), ar kaip į konstitucinį ir osmatams priskirti $Me_2H_4OsO_6$ (orto formą).

Priėmus meta formą, vandens prisijungimą galima suprasti iš elektroninės osmio atomo struktūros, kuri taip atrodo[25]):

Os = | 2 | 2—6 | 2—6—10 | 2—6—10—14 | 2—6—6 | 2 |

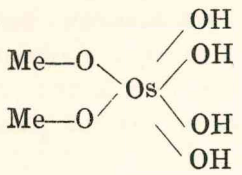
Priešpaskutinė zona nėra užpildyta. Užpildyta ji taip turėtų atrodyti | 2—6—10 |, reiškia trūksta keturių elektronų, arba dviejų elektronų porių. Tų dviejų elektronų porių neužimtas vietas gali užpildyti prisijungusių dviejų vandens molekulų, tiksliau, dviejų deguonies atomų laisvi elektronų poriai, tuo būdu užbaigdami priešpaskutinę osmio elektronų zoną. Taip ir gali susidaryti osmatų molekulos su stipriai prijungtom dviem vandens molekulom.

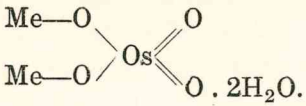
Faktas, kad ličio ir natrio osmatai prijungia daugiau kaip dvi vandens molekulas galima aiškinti osmio atomo elektronų kiauto deformacija ir iš to atsirandančiomis poliarizacijos jėgomis. Ličio ir natrio ionai būdami mažesnio diametro kaip

kalio, rubidžio ar cezio ionai, suprantama, daugiau deformuos osmio atomą, kaip pastarieji. Iš to atsiradusios jėgos (poliarizacijos) ir gali prijungti poliarines vandens molekulas.

Už osmatų orto struktūrą kalba kalio osmato izomorfizmas su di kalio orto teluratu — $K_2H_4TeO_6$[11]. Taip pat ir tas dviejų vandens molekulų patvarus prisijungimas, kuris yra skirtingas ličio ir natrio osmatuose nuo kitų vandens molekulų prisijungimo.

Orto osmatų struktūra galima vaizduotis —



o meta — 

Orto formoje keturios hidroksilo grupės cheminėse reakcijose turėtų būti tolygios ir vienodai pakeičiamos kitais ionais arba grupėmis. Pakeičiant jas pav., chloru, turėtų gautis šios sudėties junginių:

$$Me_2OsO_2Cl(OH)_3,\ Me_2OsO_2Cl_2(OH)_2,$$

$$Me_2OsO_2Cl_3(OH) \text{ ir } Me_2OsO_2Cl_4$$

Meta formoj du deguonies atomai (ne prie Me) turėtų būti tolygūs, bet juos pakeičiant pav., chloru, jau būtų galima įvesti tik arba du, arba keturius chloro atomus ir gauti junginius $Me_2OsO_3Cl_2$ arba $Me_2OsO_2Cl_4$.

Literatūroje yra parašyti osmatų derivatai, kuriuose arba vienas (oksiosmilo junginiai), arba du (osmilo junginiai) deguonies atomai yra pakeisti neigiamais ionais, arba grupėmis, kaip pav. $K_2OsO_2Cl_4$[19], $(NH_4)_2OsO_3Cl_2$ ir kiti.

Osmatų savybė pakeisti vieną arba du deguonies atomus kitomis grupėmis, kalba už jų metą, bet ne už orto formą. Be to, kalio osmatas — $K_2OsO_4 . 2H_2O$ veikiamas druskos rūgštimi

virsta junginiu $K_2OsO_2Cl_4 . 2H_2O$[27], kuriame vandens molekulų kiekis palieka kaip buvęs, bet tik du deguonies atomai pasikeičia keturiais chloro atomais.

Priėmus osmatams orto formą kiltų atatinkamų orto druskų egzistavimo klausimas, kur visi šeši arba bent daugiau kaip du rūgšties vandeniliai būtų pakeisti teigiamais radikalais, kaip orto teluratuose.

Autoriaus mėginimai įvesti į osmatų molekulas daugiau dviejų šarminių metalų atomų nedavė teigiamų rezultatų. Mėginta redukuoti osmenatus alkoholiu esant dideliam pertekliui atatinkamų šarmų, taip pat lydyti osmatus su atatinkamų metalų hidroksidais. Pirmuoju ir antruoju atveju gauta osmatų, kuriuose tik du rūgšties vandeniliai pakeisti metalais.

Turint galvoje visą suminėtą tenka pasakyti, kad paprastose darbo sąlygose žinomų faktų dauguma kalba už osmatų metą formą. Gali būti, kad ypatingose sąlygose egzistuoja ir orto forma ar bent tam tikra tarp meta ir orto formų pusiausvyra.

6. Išvados

1. Pagaminti literatūroje neaprašyti šarminių metalų normalūs osmatai: $Li_2OsO_4 . 4H_2O$, $Li_2OsO_4 . 2H_2O$, $Na_2OsO_4 . 6H_2O$, $Na_2OsO_4 . 3H_2O$, $Na_2OsO_4 . 2H_2O$, Rb_2OsO_4, $2H_2O$, $Cs_2OsO_4 . 2H_2O$ ir literatūroje aprašytas kalio osmatas — $K_2OsO_4 . 2H_2O$.

2. Pirmą kartą pagaminti junginiai, kurių sudėtis atatinka šarminių metalų hidro osmatų formulas: $LiHOsO_4 . H_2O$, $NaHOsO_4 . H_2O$, $KHOsO_4$, $RbHOsO_4$, $CsHOsO_4$ ir ličio, natrio, kalio ir rubidžio piro osmatų bendrą formulą $Me_2Os_2O_7$.

3. Ištirtos visų suminėtų junginių svarbesnės savybės.

4. Nustatytos ličio, natrio, kalio ir rubidžio normalių osmatų skilimo temperatūros azoto atmosferoje.

5. Susekti osmatų skilimo produktai laikant druskas ore ir šildant azoto atmosferoje.

6. Įrodyta, kad Klobbie metodas tinka osmio valentingumui nustatyti šešiavalenčio osmio junginiuose.

Šis darbas atliktas V. D. U. Neorganinės ir Analitinės Chemijos Katedros laboratorijoje. Autorius jaučia malonią pareigą pareikšti nuoširdžią padėką savo gerbiamam Šefui prof. P. Juodakiui už suteiktus nurodymus ir gyvą šiuo darbu domėjimąsi.

Résumé

Le but de cet travail était l'étude et la préparation de sels de metaux alcalins d'acide osmique.

On a réussi a préparer les sels $Li_2OsO_4 . 4H_2O$
$Na_2OsO_4 . 6H_2O$
$K_2OsO_4 . 2H_2O$
et $Rb_2OsO_4 . 2H_2O$
en réduisant le tetroxyde d'osmium en solution aqueuse alcaline correspondante, par l'alcool. Le sel de Caesium correspondant, ne se peut pas préparer par cette méthode, car le OsO_4 donne avec le CsOH des cristaux d'osmenate difficilement solubles, lesquels sont réduits par l'alcool jusqu'à dioxyde d'osmium.

Le $CsOsO_4 . 2H_2O$ était préparé par action de CsOH su $CsHOsO_4$.

Tous les sels préparés sont colorés, ont une forme cristaline, sont solubles dans l'eau, mais insolubles dans les solvants organiques. La solubilité dans l'eau diminue de lithium vers caesium.

Les solutions aqueuses a cause d'hydrolyse ont une réaction alcaline et sont instables.

Les sels secs, à l'air sont aussi instables et se décomposent en libèrant OsO_4.

La déssication par le pentoxyde de phosphore, n'a aucune influance sur les sels de potasium, rubidium et caesium, — aucontraire les sels de lithium et de sodium perdent une partie de l'eau de cristalisation et se transforment en $LiOsO_4 . 2H_2O$ et $Na_2OsO_4 . 2H_2O$.

Dans l'atmosphère de l'azote sec, à temperature ordinaire, les sels se comportent de la même manière, comme sous l'action

de pentoxyde de phosphore — mais par chauffage jusqu'à certaine température (carractéristique pour chaque sel), ils se décomposent.

Les dernière deux molécules de l'eau, sont fixées si fortement, qu'on ne peut pas les enlever, sans décomposer le sel même.

Par action de la vapeur d'eau sous pression de 5 a 10 mm. — les sels se décomposent en libèrant une partie d'alcalis et se transforment en hydrocomposés. On a préparé de cette manière le $LiHOsO_4 . H_2O$

$NaHOsO_4 . H_2O$

et $KHOsO_4$.

Les sels $RbHOsO_4$ et $CsHOsO_4$, on a réussi a préparér non seulement par cette méthode, mais aussi en réduisant les solutions diluées du tetroxyde d'osmium et de base correspondante par l'alcool.

Les hydrosels sont insolubles dant l'eau et dans les solvants organiques — mais sont facilement solubles dans les solutions acides ou alcalines. Par déssication sur le pentoxyde de phosphore elles perdent l'eau de cristalisation et alors les sels prennent une forme générale, ayant comme formule $Me_2Os_2O_7$. Ses sels avant et après la déssication ont les mêmes proprietés. A l'air, les hydrosels se décomposent de la même manière, comme les sels normaux.

Parmi tous les sels décris dans ce travail — en littèrature on trouve seulement la déscription du sel de potasium $K_2OsO_4 . 2H_2O$ et on mentionne l'existence du sel de sodium $Na_2OsO_4.xH_2O$. Dans tous les sels préparés, on a dosé les metaux alcalins, l'eau l'osmium, puis on a trouvé la valence — et a partir de résultats d'analyses obtenus, on a défini leur composition.

7. Literatūra

1 P. Pascal, Traité chimie minerale, *XI*, 333 (1932).
2 „ „ „ „ „ 378, 374, 360, 351, 343 (1932).
3 „ „ „ „ „ 353, 365 (1932).
4 „ „ „ „ „ 352 (1932).
5 Kraus u. Wilken, Z. anorg. Chem. *145*, 151 (1925).
6 Čugajev, Ann. de l'institut du platine *7*, 143 (1929).
7 Verner, N. Anschauung. a. d. Gebiete anorg. Chem. *5-e*, 31 (1923).
8 Hofmann, Ehrhart, Schneider, Ber., *46*, 1657 (1913).
9 Ruff u. Bornemann, Z. anorg. Chem., *65*, 429 (1920).
10 Moraht u. Wischin, Z. anorg. Chem., *3*, 153 (1893).
11 Retgers, Z. anorg. Chem., *12*, 98 (1896).
12 Pellini Chem. Zentrbl. *I*, 11 (1917).
13 Gmelin Kraut, Handb., anorg. Chem., *II/I*, 201 ir 221 (1906).
14 Remy, Lehrb. anorg. Chem., *I*, 138 (1931).
15 Treadwell, Lehrb. analit. Chem., *II*, 695 (1923).
16 Kolthoff, Massanalyse, *II*, 330, 53 ir 268 (1928).
17 Lunge Berl Chem. techn. Untersuch., *I*. 67 ir 73 (1931).
18 Ostwald-Luther, Handb. physikochem. Messung., 119 (1931).
19 Vintrebert, Ann. Chim. Phys., *28*, 15 (1903).
20 Leidie et Quennessen, Bull. soc. chim., *XXIX*, 805 (1903).
21 Paal u. Amberger, Ber., *II*, 1378 (1907).
22 Klobbie, Chem. Centralbl., *II*, 65 (1898).
23 Beckurts, Methoden d. Massanalyse, 332 (1931).
24 Rüdisüle, Nachw. Bestimm. Trenn. chem. Elemente, *VI/I*, 574 ir 579 (1923).
25 Rabinowitsch u. Thilo. Periodisches System, 245 (1930).
26 Landolt — Börnstein, Phys. Chem. Tabellen, IV Aufl., 426 (1912).
27 Pascal, Traité chimie minerale, *XI*, 355 (1932).

Galio - trichloridas kaipo katalizatorius.

Ketono sintezis su bevandeniu galio trichloridu.

Galio vieta periodinėj elementų sistemoj leidžia iš anksto numatyti, kad tam tikros jo junginių savybės turi būti analogingos su aliuminio junginiais.

Galio trichloridas, kaipo katalizatorius, organinių junginių sinteziui, iki pastarųjų laikų literatūroj nebuvo minimas. Dėlto ir buvo užsimota ištirti ketono gaminimosi metu vykstančios reakcijos galio trichlorido poveikį. Galio trichloridui pagaminti buvo imamas grynas metalinis galis, kuris lengvu šildymu sauso chloro srovėj paverčiamas besisublimuojančiu baltu chloridu. Dirbant su chloru reikia vengti medinių ir guminių kamščių ir žarnelių. Prieš leisiant chlorą, oras turi būti sauso azoto srovės išstumtas iš aparato. Patartina naudotis stikliniu, normaliais šlifais aparatu, nes tokiu būdu galima išvengti galio trichlorido hidrolizo, vykstančio veikiant oro drėgmei.

Benzofenono sintezis.

$$C_6H_6+C_6H_5COCl \rightarrow C_6H_5COC_6H_5+HCl.$$

Šviežiai pagaminto galio trichlorido 0,5 g sumaišoma su tokiu pat benzoilchlorido kiekiu ir, kambario temperatūroj maišant reakcijos mišinį, po truputį dedama jan gryno benzolo 1,8 g.

Reakcija tuoj įvyksta, apie ką liudija išsiskiriąs chloro vandenilis.

Po to šildoma 50°C temperatūroj, kol nustoja skirtis chloro vandenilis; reakcijos produktai rudos spalvos.

Nudestiliavus benzolo perteklių, likusioji medžiaga supiliama į 4 cm^3 šalto vandens, pridedama keletas lašų 2 n druskos rūgšties ir po to vandens garais nuvaroma.

Likusioji medžiagos dalis ataušinama, tirpinama eteryje ir eterinis tirpalas daug kartų plakamas su praskiestais natrio šarmais. Po to išdžiovinama kalcio chloridu ir perfiltruojama. Išdžiovintas eterinis tirpalas nudestiliuojamas ir likusioji medžiaga frakcijonuojama.

Gautoji medžiaga, iškristalinta alkolyje, lydosi prie 48°C, kas visiškai atitinka benzofenono lydymosi temperatūrą.

Kaunas, 1937.III.8. *Dr. V. Cipseris.*

V. D. U. Matematikos - Gamtos Fakulteto leidiniai:

1. L. U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, I tomas 1922 m. 10.—
2. L. U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, II tomas 1923 m. 10.—
3. L. U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, III tomas 1924—1926 m. ..... 20.—
4. L. U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, IV tomas 1927—1928 m. ..... 25.—
5. Prof. P. Matulionis. Sumedėjusių augalų skirstymui medžiaga 1923 m. ..... 3.—
6. Prof. T. Ivanauskas. Vadovėlis vabzdžiams rinkti 1924 m. 3.50
7. Prof. K. Regelis. Vadovėlis augalams rinkti 1925 m. ..... 2.—
8. Lab. A. Minkevičius. Bulvių puvimo grybelis ir kaip su juo kovoti 1926 m. ..... —
9. Prov. K. Grybauskas. Paletrūnas oželinis 1926 m. ..... —
10. Prov. K. Grybauskas. Garstyčia baltoji 1926 m. ..... —
11. Prov. K. Grybauskas. Vaistingieji Lietuvos laukų augalai ir jų pritaikymas 1927 m. ..... 5.—
12. Prof. V. Čepinskis. Elektroninė valentingumo teorija 1928 m. 6.—
13. B. Kodatis. Astronomijos paskaitos I d. ..... 10.—
14. B. Kodatis. Astronomijos paskaitos II d. ..... 10.—
15. Prov. K. Grybauskas. Ramunėliai, antroji laida 1928 m. 0,15
16. Prov. K. Grybauskas. Pipirmėtė, antroji laida 1928 m. 0,20
17. Asist. A. Žvironas. 18 Fizikos praktikos darbų 1928 m. ..... 2.—
18. Prov. K. Grybauskas. Ybiškė švelnioji 1928 m. 0,50
19. O. Volk'as. Aukštoji algebra ..... 10.—
20. Prof. O. Volk'as. Paprastųjų ir dalinių diferencialinių lygčių teorijos paskaitos 1929 m. ..... 20.—
21. Prof. F. Butkevičius. Elementarinis kokybinis analizis 1929 m. 20.—
22. Prof. V. Čepinskis. Cheminė pusiausvyra, II dal. 1930 m. ..... 15.—
23. Prof. V. Čepinskis. Cheminė kinetika ir fotochemija, III dal. 1930 15.—
24. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, V t. 1 sąsiuv. 1930 m. ..... 15.—
25. Prof. F. Butkevičius. Retųjų elementų kokybinis analizis 1931 m. 5.—
26. Prof. T. Ivanauskas. Vadovėlis Lietuvos paukščiams apibudinti 1931 m. ..... 10.—

27. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, V tomo 2 sąsiuvinys 1931 m. ..... 15.—
28. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, VI tomo 1 sąsiuvinys 1931—1932 m. ..... 3.—
29. Inž. A. Zubrys. Organinės chemijos praktikos darbai 1931 m. 8.—
30. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, VI tomo Geografijos sąsiuvinys 1931—1932 m. ..... 10.—
31. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, VI tomo 2 sąsiuvinys, Geologijos skyrius 1931—1932 m. ..... 10.—
32. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, VII tomo 1 sąsiuvinys, Botanikos skyrius 1931—1932 m. ..... 15.—
33. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, VII tomo 2 sąsiuvinys, Fizikos skyrius 1931—1932 m. ..... 6.—
34. V. Čepinskis. Elektrochemija (Fizinės chemijos IV d.) ..... 10.—
35. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, VI tomo 3 sąsiuvinys, Zoologijos skyrius 1932—1933 m. ..... 15.—
36. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, VII tomo 3 sąsiuvinys, Geologijos skyrius 1933—1934 m. ..... 7.—
37. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, VII tomo 4 sąsiuvinys 1933 m. ..... 7.—
38. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai VIII tomas 1934 m. ..... 20.—
39. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, IX tomo 1 sąs., Zoologijos skyrius 1935 m. ..... 5.—
40. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, IX tomo 2 sąsiuvinys, Botanikos skyrius 1935 m. ..... 6.—
41. Prof. K. Regelis. Augalų sistematika, I dalis 1935 m. ..... 10.—
42. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, IX tomo 3 sąsiuvinys, Mineralogijos ir Geologijos skyrius 1935 m. ..... 8.—
43. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, X tomo 1 sąsiuvinys, Fizikos ir chemijos skyrius 1936 m. ..... —
44. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, XI tomo 1 sąsiuvinys, Matematikos skyrius 1937 m. ..... 1.—
45. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, XI tomo 2 sąsiuvinys, Geografijos skyrius 1937 m. ..... —

V. D. U. MATEMATIKOS-GAMTOS FAKULTETO LEIDINIAI PARDUODAMI KOOPERACIJOS BENDROVĖJE

„SPAUDOS FONDE“
KAUNAS, LAISVĖS AL. NR. 62.